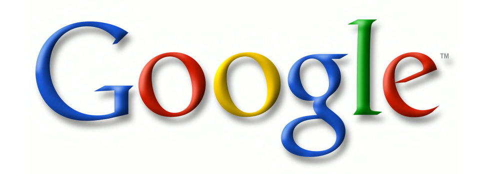
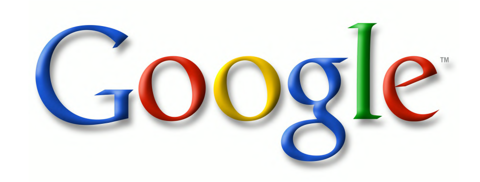





NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274205 5





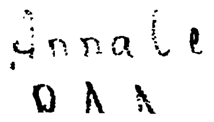
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1863



Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10,
près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LXVIII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1863



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LE SPECTRE SOLAIRE

ET SUR

LES SPECTRES DES CORPS SIMPLES,

PAR M. G. KIRCHHOFF (1).

Traduit de l'allemand, par M. L. GRANDEAU, Docteur ès Sciences.

I. — LE SPECTRE SOLAIRE.

Vient-on à produire, à l'aide d'un prisme, un spectre solaire aussi pur que possible et à l'examiner dans une lunette d'un faible grossissement, on aperçoit, entre les raies que Fraünhofer a désignées par des lettres, un réseau de raies fines et de traits confus que l'œil distingue difficilement les uns des autres. Lorsqu'on fait usage de plusieurs prismes et d'une lunette d'un plus fort grossissement, on voit, si les appareils présentent une certaine perfection, ce réseau se décomposer en un nombre de plus en plus considérable de groupes tellement caractéristiques, que l'œil peut les reconnaître et les distinguer facilement les uns des autres. On peut comparer avec justesse ces groupes aux constella-

(1) *Mémoires de l'Académie de Berlin*, année 1861.

tions dans lesquelles il est si facile de distinguer chacune des étoiles qui en font partie. Dans le dessin du spectre solaire donné par Fraünhofer (1), et dans celui qu'ont récemment exécuté sur une plus grande échelle MM. Brewster et Gladstone (2), il n'y a qu'un très-petit nombre de ces groupes de raies qu'on puisse reconnaître. J'ai cherché à reproduire aussi complétement et fidèlement que possible la région la plus brillante du spectre : les *Pl. I* et *II* sont des copies de mon dessin (3). L'excellent appareil qui m'a servi sort des ateliers d'instruments d'optique et d'astronomie de C.-A. Steinheil, de Munich. Il est représenté *Pl. III* (4).

Sur une plate-forme circulaire en fer dont la surface est bien dressée se trouve fixée la lunette A dont l'oculaire est remplacé par une pièce métallique munie d'une fente. On peut élargir la fente à volonté à l'aide d'une vis micrométrique; il est facile également, au moyen d'une vis de rappel, de placer la fente au foyer de l'objectif achromatique qui a une longueur focale de $0^m,4873$ et une ouverture libre de $0^m,0406$. La lunette B, qui est munie d'un objectif semblable, est assujettie à un bras en laiton mobile autour du centre de la plate-forme en fer, et pouvant être mise en mouvement soit à la main, soit à l'aide d'une vis micrométrique. Entre les deux objectifs sont disposés quatre prismes de flint dont les surfaces réfringentes sont des cercles de $0^m,0406$ de diamètre; les trois premiers ont un angle de 45°; le quatrième est un prisme de 60°. Chacun

---

(1) *Mémoires de l'Académie de Munich* pour 1814 et 1815.

(2) *Phil. Trans. of the roy. Soc. of London* pour 1860.

(3) Les *Pl. I* et *II* ne comprennent qu'une partie du spectre; M. Kirchhoff publie en ce moment à Berlin le reste de son dessin qui sera reproduit dans les *Annales* dès qu'il aura paru. (L. Grandeau.)

(4) Notre habile constructeur d'instruments d'optique, M. Duboscq, a exécuté dans les conditions les meilleures des spectroscopes à quatre et à six prismes, qui fournissent des spectres d'une étendue et d'une netteté remarquables. (L. Grandeau.)

des prismes est serti sur une plaque de laiton fixée elle-même par trois vis. La lunette B possède, par rapport au bras en métal qui la porte, deux mouvements distincts : elle peut tourner autour d'un axe horizontal et, de plus, avance ou recule dans la direction de cet axe, comme le montre le dessin (voyez *Pl. III*). Le grossissement des lunettes dont j'ai fait usage pour mes observations est égal à 40 fois environ.

Pour disposer l'appareil, j'ai procédé de la manière suivante : la lunette B a été mise au point pour un objet très-éloigné, puis placée dans l'axe de la lunette A ; on a alors, par tâtonnements, fait varier la distance de la fente au foyer jusqu'à ce que cette fente fût aperçue nettement par l'observateur regardant à travers les deux lunettes.

J'ai ensuite placé les lunettes A et B de telle sorte que leurs axes fissent entre eux un angle à peu près égal à 90° ; dans le voisinage de leur point d'intersection, j'ai mis une lame à faces parallèles fixée, comme les prismes, sur une tablette en laiton. Cette lame et la lunette B ont reçu une inclinaison telle, l'une par rapport à l'autre, que, quelque fût le côté de la lame dirigé vers la lunette, l'image du milieu de la fente réfléchie par la surface de verre était couverte par le réticule de la lunette B. La lame de verre, dont les faces se trouvaient ainsi perpendiculaires à la plate-forme en fer, a été remplacée par l'un des prismes rendu vertical à l'aide de vis calantes, ce qu'on reconnaissait à la coïncidence, avec le réticule, de l'image de la fente réfléchie par l'une quelconque de ses faces faisant l'office de miroir. On disposa verticalement les autres prismes à l'aide du même procédé. On établit ensuite l'appareil devant un héliostat de Silbermann, en s'arrangeant de manière à faire tomber les rayons solaires au milieu de l'objectif de la lunette A. Les prismes et la lunette B reçurent enfin une position qui permit de voir le spectre dans cette lunette. On tourna les prismes de telle façon qu'ils fussent à peu peu près au minimum

de déviation pour chacun des rayons qu'on voulait observer, et l'on fit en sorte que les rayons qui avaient passé par le milieu de l'objectif de la lunette A vinssent tomber vers le milieu de la face des prismes. Enfin, en faisant mouvoir la lunette B parallèlement à elle-même, on l'amena dans une position telle, que chacun des rayons à observer, pénétrant par le centre de l'objectif A, vint tomber au centre de l'objectif B. Pour remplir cette condition, très-importante pour la netteté du spectre, on s'est servi de deux écrans, munis en leur milieu d'une fente verticale étroite, et placés en avant de chaque objectif. Si la position de la lunette B était trop défectueuse, tout le champ de la vision était obscur; pour une position convenable, au contraire, on avait une raie lumineuse qu'on pouvait aisément amener au milieu du champ. Après avoir enlevé les écrans, réglé convenablement la largeur de la fente et mis au point l'oculaire B, j'ai eu un spectre doué d'une netteté qui n'avait pas été, je le crois du moins, obtenue jusqu'ici.

Pour mesurer l'écartement respectif des raies, je me suis servi d'un cercle gradué placé sur la tête de la vis micrométrique destinée à faire tourner la lunette B. L'oculaire était disposé de telle sorte que les fils de son réticule faisaient, avec les raies obscures, un angle de 45°; le point d'intersection des fils a été amené sur chacune des raies à l'aide de la vis micrométrique. On lisait chaque fois la division correspondante et l'on évaluait en même temps le plus ou moins d'intensité et la largeur de chacune des raies. Après avoir noté ces indications, on dessinait chaque raie. Pour cela, je me suis servi d'une sorte de machine à diviser consistant en une échelle horizontale d'un cathétomètre sur laquelle j'avais fait assujettir un traceur analogue à ceux des machines à diviser; à la place du burin se trouvait un traceur à plume sur la tête duquel on avait fait à l'avance des marques correspondant aux différentes largeurs des raies à dessiner. Ces traits portaient des indi-

cations se rapportant à l'intensité des raies. On dessina d'abord au lavis les raies les plus obscures en les représentant par des traits noirs et larges, et, après avoir figuré les raies de premier ordre, on alla ainsi, en diminuant l'épaisseur des traits, jusqu'aux raies les moins foncées. Quand j'avais ainsi dessiné une partie du spectre, comparant mon dessin au spectre même, je corrigeais les traits pour l'épaisseur, l'intensité de leur teinte et leur position, et même, lorsque cela était nécessaire, le dessin retouché était ensuite recopié. Je comparais de nouveau le dessin avec le spectre, et je le recommençais jusqu'à ce que les groupes de lignes me parussent reproduits avec l'exactitude désirable.

J'ai placé au-dessus du dessin du spectre une échelle millimétrique avec un point de départ arbitraire; cette échelle permet de désigner facilement chacune des raies que j'ai dessinées.

Je désigne, par exemple, par 1002,8 et 1006,8 les deux raies que Fraünhofer a appelées D; la raie E de Fraünhofer est représentée par les raies 1522,7 et 1523,7; la raie *b* du même physicien correspond aux trois raies 1633,4, 1648,3 et 1655,0 (1). Cette échelle permet, en outre, de désigner avec une grande approximation les parties du spectre qui ne présentent pas de raies obscures. Il n'existe pas de rapport entre les indications des positions des raies sur l'échelle et le pouvoir dispersif des prismes dont je

(1) Les *Pl. I* et *II* présentent les raies obscures du spectre. Des difficultés techniques rendent impossible la concordance absolue de ces gravures avec mon dessin. Pour mettre le lecteur à même de rectifier les petites erreurs qui dépendent de la gravure et du tirage, j'ai donné, sous forme d'appendice, le rapport des positions de chacune des raies sur l'échelle avec le milieu des raies correspondantes, telles qu'elles sont indiquées par mon dessin. Dans le but de faciliter l'orientation, j'y ai joint l'évaluation de l'intensité et de la largeur de chaque raie. Les intensités (le degré d'obscurité) sont désignées par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6, le n° 1 indiquant la teinte la moins foncée. Les largeurs sont représentées par les lettres *a, b, c, d, e, f, g*, la lettre *a* correspondant à la plus petite largeur, la lettre *g* à la plus grande.

me suis servi, et cela parce que les prismes n'étaient pas toujours placés exactement au minimum de déviation pour chacun des rayons.

On doit à Brewster cette importante découverte que de nouvelles raies apparaissent dans le spectre à mesure que le soleil s'approche de l'horizon; ces raies ont évidemment leur origine dans notre atmosphère. J'ai vu fréquemment avec mon appareil de semblables groupes de raies se développer avec une netteté remarquable, notamment dans le voisinage des raies D. Je n'ai pas dû faire figurer ces raies dans mon dessin, qui doit représenter le spectre tel qu'on le voit lorsque le soleil est encore bien au-dessus de l'horizon.

Le soleil étant encore haut dans le ciel, j'ai aperçu des indices de raies et des bandes confuses que je n'ai pas non plus cherché à reproduire.

Je ne doute pas qu'en employant un plus grand nombre de prismes on n'arrive à résoudre ces bandes nébuleuses en des groupes de raies très-visibles. D'après la bonne exécution de l'appareil qui m'a servi, on est en droit de conclure que l'art de construire des instruments d'optique est assez avancé pour qu'on puisse doubler ou même tripler le nombre des prismes qu'il possède, sans nuire à la netteté des raies. La déviation des rayons dépasserait alors 180°; mais cette circonstance ne nuirait pas à la disposition de l'appareil, si l'on plaçait les prismes sur une ligne de forme convenable. La résolution de ces bandes confuses me paraît présenter le même intérêt que la résolution des nébuleuses du firmament, et la connaissance exacte du spectre solaire ne me semble pas offrir une importance moindre que l'étude des étoiles fixes.

II. — LES SPECTRES DES CORPS SIMPLES.

La coloration que les sels de certains métaux communiquent à la flamme du chalumeau est depuis longtemps

utilisée par les chimistes comme un signe caractéristique de la présence de ces métaux. Ainsi, le jaune dénote la présence de la soude; le violet celle de la potasse; le rouge celle de la lithine et de la strontiane; le vert celle de la baryte. Mais cette indication perd toute sa valeur, dans le cas du mélange de ces métaux, les couleurs qu'ils communiquent à la flamme se masquant alors mutuellement. Cartmell (1), à l'instigation de Bunsen, a montré que dans beaucoup de cas on peut remédier à cet inconvénient en faisant usage de verres ou de liquides colorés à travers lesquels on observe la flamme. Antérieurement déjà, Bunsen avait rendu le procédé plus commode, en remplaçant la flamme du chalumeau par la flamme de la lampe qui porte son nom. Il n'y avait pas loin de l'emploi des verres ou des liquides colorés à l'usage du prisme, pour décomposer la flamme colorée par un mélange de sels, et cela d'autant plus que le prisme avait été appliqué fréquemment déjà à l'étude des spectres des flammes. Un certain nombre de raies brillantes avaient déjà été vues dans le spectre d'une bougie par Fraünhofer; par Brewster et A. Miller, dans le spectre de flammes contenant certains sels; enfin Swan (2) avait mesuré avec un grand soin la position des raies brillantes qu'on aperçoit dans le spectre produit par le noyau intérieur de la flamme de la lampe de Bunsen, et il avait retrouvé les mêmes raies dans les spectres des flammes de beaucoup d'autres carbures d'hydrogène.

A. Miller dissolvait le corps à examiner dans l'alcool, et analysait à l'aide d'un prisme la flamme de cet alcool brûlant : il a donné dans son travail (3) les dessins des spectres ainsi produits. Dans un travail commun (4), nous avons,

---

(1) *Phil. Mag.* (novembre 1858).

(2) *Trans. of the roy. Soc. of Edimbourg*, vol. XXI, p. 111. — *Pogg. Ann.*, t. C. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII.

(3) *Phil. Mag.* (avril 1845). — *Pogg. Ann.*, t. LXIX.

(4) *Pogg. Ann.*, t. CX. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII.

Bunsen et moi, substitué à la flamme d'alcool employée par Miller la flamme de la lampe à gaz de Bunsen, qui est beaucoup moins éclairante et possède une température plus élevée. A l'aide d'un fil de platine, nous avons introduit dans le bord de cette flamme différents sels dont quelques-uns avaient déjà été essayés par Miller, et nous avons étudié le spectre produit par les vapeurs métalliques s'élevant au-dessus de la perle. Les phénomènes que nous avons observés dans ces circonstances différaient notablement de ceux que Miller a décrits; ils appartiennent aux plus brillantes expériences d'optique qu'on puisse faire, et leur simplicité, comparativement aux résultats obtenus par Miller, les rend caractéristiques au plus haut point. La raison de cette différence réside en ce que nous avons observé des spectres doués d'un grand éclat et propres aux sels employés, tandis que, dans les expériences de Miller, le spectre de chaque corps était en grande partie masqué par la lumière qu'émet l'alcool en brûlant.

Nous avons pu nous convaincre, d'une manière facile et certaine à la fois, que les différentes combinaisons d'un même métal, lorsqu'elles sont volatiles, donnent naissance aux mêmes raies brillantes, ne variant que par leur éclat, et qu'un mélange des sels de différents métaux donne un spectre identique à celui qui résulterait de la superposition des spectres de chacun de ces métaux. Nous avons pu fonder sur l'apparition de ces raies brillantes une méthode d'analyse qualitative, dont la fécondité est attestée par les résultats auxquels elle a déjà conduit.

Après avoir appris à connaître, avec la flamme de la lampe de Bunsen, les raies brillantes de chacun des métaux, nous avons pu retrouver ces raies dans les spectres obtenus à l'aide d'autres flammes moins propres à leur production, dans lesquelles on place un sel volatil de ces métaux, et de même dans le spectre de l'étincelle électrique, l'électrode étant formée par chacun des corps sim-

ples, ou seulement imprégnée d'une dissolution de ces substances.

Pour la détermination exacte de la position des raies de chacun des corps simples, les raies obscures du spectre solaire nous ont été d'un secours inappréciable. Afin d'utiliser les raies solaires, dans ce cas, j'ai disposé devant la moitié de la fente de l'appareil précédemment décrit, deux petits prismes rectangulaires; de cette façon les rayons solaires pénètrent directement par la moitié inférieure de la fente, tandis que la moitié supérieure reçoit les rayons émanés d'une source de lumière artificielle placée latéralement, rayons qui tombent sur les grands prismes après une double réflexion totale. Les petits prismes ont été juxtaposés de manière que les surfaces d'hypoténuses fussent parallèles; puis, après avoir fait faire un angle d'environ 15° à leur axe vertical, en les tournant l'un sur l'autre, on les a collés avec de la térébenthine. C'est dans cette position (représentée *fig.* 2, *Pl. III*) qu'on les a fixés en avant de la fente. Cette disposition a pour résultat de permettre la superposition de deux spectres, l'un fourni par la lumière solaire, l'autre par la source lumineuse artificielle, placée latéralement : on peut ainsi comparer exactement la position des raies brillantes des corps simples avec celle des raies obscures du soleil. Pour produire les spectres des métaux, je me suis presque exclusivement servi de l'étincelle électrique, en raison de la grande intensité lumineuse qui lui est propre.

Le spectre de l'étincelle a été étudié pour la première fois par Fraünhofer, qui y a observé plusieurs raies brillantes; Wheatstone a découvert que ce spectre varie avec la nature des électrodes; Masson a dessiné le spectre électrique d'un grand nombre de métaux; Ångström a trouvé que les raies brillantes de l'étincelle appartiennent à deux classes, les unes dépendant de la nature du gaz que traverse l'étincelle, les autres des métaux qui servent d'électrodes. Van

der Willigen a rendu l'étude du spectre de l'étincelle beaucoup plus facile, en substituant la bobine de Ruhmkorff à la machine électrique ordinaire employée par les physiciens qui l'ont précédé; il a de plus observé que lorsqu'on mouille les électrodes avec diverses dissolutions salines, de nouvelles raies brillantes s'ajoutent à celles de l'étincelle. Plücker a étudié les spectres de la lumière des tubes de Geissler, pour un grand nombre de substances différentes, et mesuré la position des raies brillantes ainsi produites. Foucault a examiné les spectres de l'arc électrique éclatant entre deux pointes de charbon et ceux de divers métaux; il a attiré l'attention sur le grand éclat que présentent beaucoup de raies brillantes obtenues dans ces conditions.

Je me suis servi pour mes recherches de la méthode de Van der Willigen : l'étincelle était produite par un appareil de Ruhmkorff, qui, alimenté par une pile suffisamment énergique, donnait des étincelles de $0^m,30$ de longueur. La pile que j'ai employée se composait de 3 ou 4 grands éléments zinc et charbon de très-grande surface, tels que M. Ruhmkorff les livre avec sa bobine. Les extrémités du fil induit étaient reliées aux armatures d'une bouteille de Leyde; chacune de ces armatures présentait une surface de $0^{mq},2$: de la bouteille partaient deux tiges épaisses de cuivre se terminant par les électrodes entre lesquelles devaient éclater les étincelles. J'ai employé de préférence une étincelle de 3 millimètres de hauteur. Les électrodes ont consisté la plupart du temps en fils de 1 ou 2 millimètres de diamètre; fréquemment je me suis servi de fragments de métal de forme irrégulière, soudés aux fils de cuivre. Quelquefois je me suis contenté de placer sur les électrodes dont je connaissais le spectre le chlorure du métal que je voulais étudier.

La lumière produite par l'étincelle électrique devait pénétrer dans la direction de l'axe du collimateur A, après une double réflexion totale à travers les petits prismes si-

tués en avant de la fente; pour déterminer la position à donner aux électrodes, je plaçais une lumière en avant de l'oculaire de la lunette B, dans la direction de l'axe de cette lunette : en mettant alors mon œil dans une position convenable en avant de la fente, je voyais à travers les petits prismes qui produisaient dans la moitié de la fente la couleur sur laquelle était dirigée la lunette; je cherchais la position de l'œil dans laquelle la moitié de la fente avait le maximum de lumière, et je plaçais les électrodes de telle sorte que l'étincelle fût en continuation directe avec la partie de la fente éclairée.

J'ai fait usage de préférence, pour la comparaison des spectres de l'étincelle électrique, d'une fente aussi étroite que celle qui m'avait servi à étudier le spectre solaire; aussi, malgré l'éclat éblouissant de l'étincelle électrique, la plupart des raies de son spectre avaient une médiocre intensité; pour en faciliter la perception, j'affaiblissais la lumière solaire en la faisant passer à travers des verres colorés placés en avant de la fente.

Les résultats de ces observations sont consignés dans les *Pl. I* et *II*. Pour rendre visibles les différences d'intensité que présentent ces raies, j'ai fait usage de traits de trois différentes épaisseurs. La plupart des raies brillantes paraissent notablement plus larges qu'elles ne le seraient, si leur lumière était homogène dans le sens propre du mot. Je n'ai cependant tenu compte de cela dans mon dessin que dans certains cas particuliers où les raies offrent l'aspect de véritables bandes. Les raies vertes larges du spectre du zinc sont dans ce cas : l'une s'étend de 1996 à 2000; l'autre de 2014 à 2018. Le trait horizontal qui relie les extrémités inférieures des traits verticaux a la signification d'une accolade; il exprime que le symbole chimique Zn appartient aux deux traits à la fois.

Les raies brillantes provenant de l'atmosphère dans laquelle éclate l'étincelle sont peu visibles lorsque la fente

est très-étroite et que l'étincelle est courte (1); sur mon dessin je n'en ai figuré qu'un groupe dans le jaune et un dans le vert, bien que j'aie pu en distinguer beaucoup d'autres encore. Eu égard aux raies brillantes des métaux, je ferai également observer que je n'ai pas donné un dessin complet : j'ai reproduit seulement les plus brillantes d'entre elles. Si l'on compare les uns aux autres les spectres des divers métaux, on remarquera que plusieurs raies de ces spectres semblent coïncider. Cela est frappant surtout pour la raie 1655,6, qui appartient au fer et au magnésium, et pour la raie 1522,7, propre au fer et au calcium. La question de savoir si ces coïncidences ou d'autres semblables sont réelles ou seulement apparentes, me semble offrir le plus grand intérêt. Je n'ose attribuer à mes observations une exactitude suffisante pour décider la chose avec quelque vraisemblance, et je crois que, pour le faire, il faudrait augmenter le nombre des prismes de l'appareil et l'intensité de la source lumineuse qui donne les spectres. Cette dernière condition serait peut-être remplie, en substituant à l'appareil d'induction de Ruhmkorff le courant continu d'une pile composée d'un grand nombre d'éléments.

Je terminerai ce paragraphe par la remarque suivante. La position des raies brillantes ou, pour parler avec plus de précision, des maxima de lumière, dans le spectre produit par une vapeur incandescente, est indépendante de la température, de la présence d'autres vapeurs; en un mot, de toutes les conditions autres que la nature chimique de la vapeur examinée. L'exactitude de cette proposition résulte clairement des essais que Bunsen et moi avons publiés, et elle est vérifiée par un grand nombre d'observations que j'ai faites avec l'excellent appareil qui a servi à mes recherches. Cependant, dans diverses circonstances, l'aspect du spectre d'une même vapeur peut être

---

(1) Comp. Van der Willigen, *Ann. de Pogg.*, t. CVI, p. 615.

très-différent, et la variation de la masse de la vapeur incandescente peut suffire à elle seule pour donner au spectre de cette vapeur un autre caractère. Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche de vapeur dont on étudie le spectre, l'intensité de chacune des raies brillantes du spectre s'accroît, mais d'une manière variable pour chacune d'elles. Conformément à une proposition théorique qui sera développée dans le paragraphe suivant, l'intensité des raies les plus brillantes s'accroît plus lentement que celle des raies qui le sont moins. L'impression que produit, sur notre œil, une raie brillante dépend non-seulement de son éclat, mais aussi de sa largeur. Par suite, il peut arriver qu'une raie qui, pour une faible épaisseur de la couche de vapeurs rayonnante, est moins perceptible à l'œil qu'une autre, parce qu'elle est moins brillante bien que plus large que cette dernière, atteigne, lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche de vapeur, un éclat supérieur à celui de la première raie. Lorsque l'intensité lumineuse de tout le spectre est assez atténuée pour que les raies les plus fortes apparaissent seules, il peut arriver que le spectre de la vapeur présente un tout autre aspect si l'on fait varier la masse de cette vapeur. La température de la vapeur incandescente semble exercer sur le spectre une influence analogue à celle de la masse de cette même vapeur. Lorsque l'on élève davantage la température, il ne se produit pas de déplacements dans les maxima d'intensité lumineuse, mais les intensités respectives de ces maxima s'accroissent dans des rapports si différents, que d'autres raies deviennent, à une température plus élevée, les plus brillantes. Cette influence, exercée par la température et par la masse de la vapeur incandescente, explique parfaitement comment, dans beaucoup de spectres de vapeurs métalliques, les raies les plus caractéristiques sont autres, suivant qu'on observe le métal placé dans une flamme de gaz ou servant au passage de l'étincelle électrique. Ces observations s'appliquent de tout point au spectre du

calcium. J'ai trouvé que, lorsque, dans le circuit d'une bouteille de Leyde qui donne l'étincelle, on interpose une ficelle humide ou un tube étroit rempli d'eau, et qu'on met du chlorure de calcium en dissolution sur les électrodes, on obtient un spectre parfaitement identique avec celui que donne le chlorure de calcium placé directement dans la flamme du gaz. Dans ce spectre, on n'aperçoit pas les raies qui sont les plus brillantes lorsque le circuit de la décharge est entièrement métallique. Si l'on remplace la mince colonne d'eau par une couche de ce liquide d'un plus grand diamètre et d'une plus faible hauteur, on obtient un spectre présentant à la fois, avec une égale netteté, les raies que donne le spectre de la flamme du gaz et celles de l'étincelle non affaiblie. Cela montre comment on passe du spectre du calcium fourni par la flamme du gaz au spectre éclatant du même métal obtenu avec l'étincelle électrique.

Les raies brillantes du spectre d'un gaz incandescent peuvent être comparées avec les sons d'un corps sonore. Quelle que puisse être la cause qui, pour ce dernier, affaiblisse les vibrations, la hauteur des sons reste toujours la même; suivant le mode de production du son, l'intensité de certains sons est tantôt plus, tantôt moins grande.

III. — Du renversement des spectres des flammes.

Dans les recherches, citées plus haut, que Foucault a entreprises sur le spectre de l'arc électrique produit entre deux cônes de charbon (1), ce physicien a observé que les raies brillantes du sodium qu'il y avait reconnues étaient

(1) *L'Institut*, p. 45 (1849). Je crois devoir faire remarquer à ce sujet que M. Foucault a observé le renversement complet ainsi que le montre le passage suivant de la Note citée par M. Kirchhoff : « Pour faire l'expérience d'une manière plus décisive encore, j'ai projeté sur l'arc l'image réfléchie d'une des pointes incandescentes de charbon qui, comme tous les corps solides en ignition, ne donne pas de raies, et dans ces circonstances la raie D m'est apparue comme dans la lumière solaire. » (L. Grandeau.)

transformées en raies obscures lorsqu'il superposait le spectre de l'arc électrique et celui du soleil. Lorsqu'il faisait passer la lumière solaire à travers l'arc, les raies obscures D apparaissaient avec une intensité inaccoutumée.

Foucault, ni aucun autre savant, n'ont cherché à expliquer ou à étendre ces observations qui ont ainsi passé inaperçues pour la plupart des physiciens. Elles m'étaient inconnues lorsque nous avons, Bunsen et moi, commencé, en 1859, nos recherches sur les spectres des flammes colorées.

Pour prouver, par une expérience directe, la coïncidence à plusieurs reprises indiquée des raies du sodium avec les raies D, je produisis un spectre d'une intensité moyenne et je plaçai devant la fente de l'appareil une flamme chargée de sodium; je vis les raies obscures D se transformer en raies brillantes. La lampe de Bunsen me donnait les raies du sodium sur le spectre solaire avec un éclat inattendu. Pour voir jusqu'à quel point on peut augmenter l'intensité de la lumière solaire, sans faire disparaître les raies du sodium, je fis passer un rayon solaire direct à travers la flamme de sodium placée en avant de la fente, et je vis, à mon grand étonnement, apparaître avec une intensité extraordinaire les raies D. Je remplaçai la lumière solaire par la lumière de Drummond, dont le spectre, comme celui de tout corps solide ou liquide, porté à l'incandescence, ne présente pas de raies obscures. En faisant passer cette lumière au travers d'une flamme convenable chargée de sel marin, les raies obscures se substituèrent immédiatement aux raies brillantes du sodium. En employant, au lieu d'un cylindre en chaux, un fil de platine rendu incandescent par une flamme et porté à une température voisine de son point de fusion par l'action d'un courant électrique, j'observai le même fait.

Ces phénomènes s'expliquent aisément dans l'hypothèse qu'une flamme chargée de sodium exerce une absorption sur les rayons de même réfrangibilité que ceux qu'elle

émet, et qu'elle est complétement transparente, au contraire, pour tous les autres rayons.

Cette hypothèse est d'autant plus admissible, que l'on a observé depuis longtemps une semblable absorption exercée à basse température par certaines vapeurs, telles que l'acide hypoazotique et la vapeur d'iode. Ce qui suit montrera comment cette hypothèse explique ces phénomènes. Vient-on à placer, en avant du fil de platine incandescent dont on observe le spectre, une flamme de sodium, l'éclat des parties voisines des raies du sodium n'est pas modifié, ce qui doit être dans l'hypothèse précédente, mais les raies elles-mêmes changent, et cela pour deux motifs. D'abord la lumière émise par le fil de platine perd une certaine partie de son intensité primitive par l'absorption qu'exerce, sur une certaine étendue, la flamme de sodium. D'autre part, la lumière de la flamme de sodium s'ajoute à la lumière du fil. Il est évident que, lorsque le fil de platine émet une lumière d'une intensité suffisante, la perte de lumière causée par l'absorption de la flamme doit l'emporter sur l'accroissement de lumière dû à cette même flamme; les raies du sodium doivent alors paraître plus obscures que les parties du spectre qui les avoisinent, et peuvent, si l'absorption est assez considérable, paraître tout à fait noires par contraste avec leur voisinage, bien que leur intensité lumineuse dépasse nécessairement encore celle de la flamme de sodium considérée isolément.

L'absorption de la flamme de sodium sera d'autant plus visible que son pouvoir éclairant sera plus faible, c'est-à-dire que sa température sera plus basse. En effet, on n'est pas arrivé à produire sur le spectre d'un fil de platine incandescent ou sur le spectre de la lumière de Drummond les raies obscures du sodium à l'aide d'une flamme de gaz contenant du sel marin; mais on y réussit parfaitement avec une flamme d'alcool aqueux et salé. Crookes (1)

(1) *Phil. Mag.*, sér. 4, vol. XXI, p. 55.

a fait l'expérience suivante qui met également très-bien en évidence l'influence de la température. Si l'on brûle dans une pièce un petit fragment de sodium, et qu'on remplisse ainsi l'air de vapeurs de soude, toutes les flammes prennent dans cette chambre la couleur jaune bien connue. Vient-on alors à placer une petite flamme devant une grande, de telle sorte que l'œil de l'observateur voie la première se projeter sur la seconde, la petite flamme paraît bordée de noir. Cette bordure obscure est due aux vapeurs de sodium existant dans l'air, vapeurs plus froides que celles qui se trouvent dans les flammes elles-mêmes. Nous avons, Bunsen et moi, fait apparaître les raies obscures du sodium sur le spectre de la flamme d'une bougie en faisant passer les rayons de cette flamme au travers d'un verre à réactif dans le fond duquel on maintenait de l'amalgame de sodium en ébullition. Dans cette expérience l'absorption était due aux vapeurs de sodium dont la température était bien inférieure à celle du rouge. L'amalgame couvre bientôt les parois du vase et les rend opaques, ce qui empêche de continuer l'expérience. Roscoé a imaginé un moyen qui donne un résultat plus beau encore; il remplace le verre à réactif contenant de l'amalgame de sodium par un tube en verre fermé à une extrémité, rempli d'hydrogène et dans lequel on place un petit fragment de sodium que l'on chauffe au rouge faible. Avec cette disposition Roscoé a montré que lorsqu'on chauffe le sodium, les vapeurs qui se produisent apparaissent comme une fumée noire, projetant une ombre intense lorsqu'on l'éclaire à l'aide d'une flamme d'alcool salé, et complétement invisible lorsqu'on l'observe à la lumière d'une flamme ordinaire.

Enfin, à cet ordre de faits appartient un phénomène que j'ai observé avec le grand spectroscope décrit dans ce Mémoire. Le spectre d'une flamme de sodium d'intensité moyenne paraît, dans cet appareil, constitué par deux raies brillantes nettement limitées et d'une largeur sensi-

blement égale à la largeur correspondante de la fente. Si cependant l'intensité lumineuse de la flamme atteint celle qu'on peut produire en plaçant dans une lampe de Bunsen une perle de sel marin, les raies du sodium apparaissent sous forme de bandes brillantes allant en s'étalant, et dans la partie moyenne desquelles on aperçoit deux lignes noires étroites occupant exactement la place des raies brillantes produites par une faible flamme d'alcool salé. Ces raies obscures résultent de l'absorption exercée par les vapeurs de sodium plus froides qui entourent la flamme (ce qui arrive également dans l'expérience de Crookes) sur une partie des rayons qu'émettent les vapeurs plus chaudes de sodium contenues dans la flamme.

La flamme du sodium se distingue de toutes les autres flammes colorées par la grande intensité des raies de son spectre. Après elle, sous ce rapport, vient la flamme du lithium. La raie rouge de ce métal peut être presque aussi facilement renversée que les raies brillantes du sodium. Si l'on fait arriver un rayon solaire au travers d'une flamme de lithium, on voit apparaître dans le spectre, à la place de la raie rouge, une raie obscure qui rivalise par sa netteté avec les raies de Fraünhofer les plus caractéristiques, et qui disparaît lorsqu'on enlève la flamme de lithium. Le renversement des raies brillantes des autres métaux s'obtient moins facilement; cependant nous avons été assez heureux, Bunsen et moi, pour renverser les raies les plus brillantes du potassium, du strontium, du calcium et du baryum en faisant détoner devant la fente du spectroscope, à travers laquelle passaient les rayons solaires, un mélange de chlorates de ces corps avec du sucre de lait (1).

(1) Le spectre intermittent de l'étincelle électrique, dont je me suis servi dans le cours de ces recherches pour obtenir les raies brillantes d'un grand nombre de métaux, ne peut pas être renversé par la lumière solaire qu'on fait passer au travers, parce que la durée de chaque étincelle est trop courte, comparativement au temps qui s'écoule entre deux étincelles successives.

On peut tirer des faits qui précèdent la conclusion que chaque gaz incandescent affaiblit, par absorption, exclusivement les rayons doués de même réfrangibilité que ceux qu'il émet; en d'autres termes, que le spectre de chaque gaz incandescent doit être renversé, lorsque ce gaz est traversé par des rayons de même réfrangibilité émanés d'une source lumineuse suffisamment intense, et donnant par elle-même un spectre continu.

La proposition à laquelle m'a conduit la théorie, proposition qui, sous plus d'un rapport, me paraît avoir une grande importance, donne, si mon hypothèse est exacte, une confirmation plus certaine encore aux explications qui précèdent. Ce théorème est relatif aux radiations calorifiques en général, et pas seulement à celles qui produisent une impression sur notre œil, et que l'on nomme, pour cette raison, *rayons lumineux*. Il consiste à dire que, pour chaque espèce de rayons, le pouvoir émissif de tous les corps portés à la même température est égal au pouvoir absorbant (1). On n'a en vue, dans cette proposition, que les corps émettant des rayons dus uniquement à la température à laquelle ils sont portés, et l'on admet que les rayons absorbés par ces corps sont transformés intégralement en chaleur; on en exclut, par exemple, les cas dans lesquels se produit la phosphorescence. Il résulte immédiatement de cette proposition qu'un gaz incandescent, dans le spectre duquel manquent des teintes qui existent dans le spectre d'un autre corps possédant la même température que lui, est complétement transparent pour les rayons correspondant à ces couleurs, et qu'il exerce, sur les rayons d'une couleur qui existe dans son spectre, une absorption d'autant plus considérable que l'intensité de cette couleur de son spectre est elle-même plus grande. On voit donc que l'hypothèse à laquelle conduisent les phénomènes que je

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII.

viens de décrire est rigoureuse dans les limites d'exactitude du théorème précédent, et qu'elle s'applique par conséquent au cas où le gaz n'émet de rayons que par suite de sa température, et n'exerce d'autre absorption que celle qui transforme en chaleur tous les rayons absorbés.

On peut encore mentionner ici une autre conséquence de cette proposition qui recevra plus loin son application : si la source lumineuse donnant un spectre continu à l'aide de laquelle sera renversé le spectre d'un gaz incandescent est elle-même un corps incandescent, sa température doit être plus élevée que celle du gaz incandescent.

IV. — Constitution chimique de l'atmosphère du soleil.

Fraünhofer a observé que les deux raies obscures du spectre solaire, qu'il a désignées par la lettre D, coïncident avec les deux raies brillantes qu'on sait aujourd'hui être les raies du sodium. Brewster a trouvé dans la flamme d'un mélange de charbon ou de soufre avec du salpêtre, quelques raies brillantes coïncidant avec d'autres raies obscures du spectre solaire. On constatera un grand nombre de coïncidences semblables en jetant un coup d'œil sur les *Pl. I* et *II* placées à la fin de ce Mémoire (1).

Il est particulièrement remarquable de voir que, dans toutes les parties des spectres où j'ai découvert des raies brillantes du fer, existent des raies obscures très-marquées. En raison de la précision des moyens d'observation que j'ai mis en usage, j'ai tout lieu de croire que la coïncidence des raies du fer avec les raies solaires est au moins aussi certainement établie que l'est la coïncidence des raies du sodium avec les raies D.

(1) Pour empêcher les petites erreurs qui pourraient résulter, dans l'appréciation de ces coïncidences, de l'impression des planches, j'ai joint des tableaux indiquant, en même temps que les positions des raies obscures, leurs coïncidences avec les raies des métaux.

Dans la méthode d'observation que j'ai suivie, la certitude qu'on peut avoir de la coïncidence d'une raie brillante avec une raie obscure dépend de la netteté des deux raies. J'admettrai en moyenne, pour les raies du fer, que j'ai déjà cru reconnaître une coïncidence lorsque la distance des deux raies était moindre que celle qui, sur le dessin, correspond à $\frac{1}{2}$ millimètre.

En moyenne, dans mon dessin du spectre, la distance de deux raies consécutives est d'environ $0^{m},002$; si ces raies étaient à égales distances, la probabilité pour qu'une raie brillante, qui, en réalité, ne correspond nullement à une raie obscure, paraisse coïncider avec elle, serait égale à $\frac{1}{2}$. La même probabilité existerait si les raies étaient distribuées irrégulièrement, mais de telle sorte que la distance de deux d'entre elles ne fût jamais inférieure à $0^{m},001$. Mais comme en réalité la distance qui sépare deux raies est fréquemment plus petite que $0^{m},001$, la probabilité dont nous parlons est moindre que $\frac{1}{2}$. Ceci s'applique à toutes les raies que j'ai dessinées, même aux plus faibles. Mais en laissant ces dernières de côté et en ne considérant que les raies de l'intensité de celles qui sont données comme coïncidant avec les raies du fer, on trouve que la probabilité que la coïncidence d'une raie du fer avec une raie solaire soit due au hasard est notablement inférieure à $\frac{1}{2}$. Mais il y a dans les *Pl. I* et *II* 60 raies du fer qui paraissent coïncider avec des raies obscures; la probabilité pour que ce soit là un effet du hasard est donc beaucoup plus petite que $(\frac{1}{2})^{60}$, c'est-à-dire que

$$\frac{1}{1\,000\,000\,000\,000\,000\,000}.$$

La probabilité diminue encore considérablement par cela que plus une raie du fer est brillante, plus la raie correspondante du spectre solaire est obscure, comme cela doit être. Il doit par conséquent exister une cause qui produise ces coïncidences. Cette cause, en parfait accord avec ce qui

précède, est la suivante : le fait observé s'explique en admettant que les rayons lumineux qui donnent le spectre solaire ont traversé des vapeurs de fer dans lesquelles elles ont éprouvé l'absorption que devaient exercer sur elles ces vapeurs. En même temps, cette explication est la seule qu'on puisse donner de ces coïncidences; il semble donc nécessaire de l'admettre. Cependant les vapeurs de fer pourraient exister, soit dans l'atmosphère du soleil, soit dans celle de la terre. Mais il est impossible d'admettre l'existence dans notre atmosphère de vapeurs de fer en quantité suffisante pour produire, dans le spectre solaire, des raies d'absorption aussi marquées que le sont les raies correspondant au fer, et cela serait d'autant plus difficile à admettre que ces raies n'éprouvent pas un changement notable lorsque le soleil s'approche de l'horizon. Rien au contraire ne s'oppose à l'hypothèse de l'existence de semblables vapeurs dans l'atmosphère du soleil, à laquelle nous sommes obligés d'attribuer une température si élevée. D'après cela, les observations du spectre solaire me paraissent démontrer la présence de vapeurs du fer dans l'atmosphère de cet astre avec une certitude aussi grande que celle qu'après tout on peut atteindre dans les sciences naturelles.

Après avoir démontré ainsi la présence d'*un* élément terrestre dans l'atmosphère du soleil et avoir, par elle, expliqué un grand nombre des raies de Fraünhofer, il y avait de grandes raisons de penser qu'il existe encore dans cette atmosphère d'autres corps terrestres qui, par l'absorption qu'ils exercent, produisent d'autres raies obscures. Notamment il était vraisemblable que des corps très-abondamment répandus à la surface de la terre, et se distinguant en même temps par les raies brillantes que donnent leurs spectres, pouvaient, à la manière du fer, être reconnus dans l'atmosphère du soleil. C'est en effet le cas du calcium, du magnésium et du sodium. Sans doute le nombre des raies brillantes du spectre de chacun de ces métaux est

très-petit, mais ces raies, de même que celles du spectre solaire avec lesquelles elles paraissent coïncider, sont d'une telle netteté, que leurs coïncidences peuvent être observées avec une rigueur extrême. Une circonstance particulière aide encore ici l'observation : les raies de ces métaux se présentent par groupes dont les coïncidences peuvent être constatées plus rigoureusement encore que les coïncidences de raies isolées. Les raies du chrome forment également un groupe très-bien caractérisé, correspondant à un groupe également très-net de raies obscures. Je crois pouvoir, d'après cela, affirmer la présence du chrome dans l'atmosphère solaire.

Il m'a paru intéressant de rechercher si l'on rencontre dans l'atmosphère solaire le nickel et le cobalt qui accompagnent toujours le fer dans les masses météoriques. Les spectres de ces deux métaux sont caractérisés, comme celui du fer, par le nombre extraordinaire de leurs raies. Mais les raies du nickel et, plus encore, celles du cobalt, sont beaucoup moins brillantes que celles du fer; je n'ai pu, pour cette raison, déterminer leur position à beaucoup près avec l'exactitude que j'ai apportée dans l'étude des raies du fer. Les raies les plus brillantes du nickel me paraissent toutes coïncider avec des raies du spectre solaire; cette coïncidence existe pour quelques-unes des raies du cobalt; elle n'a pas lieu pour d'autres aussi brillantes que les premières. Je crois pouvoir conclure de mes observations que le nickel est visible dans l'atmosphère du soleil; quant au cobalt, je ne me prononce pas pour le moment.

Le baryum, le cuivre et le zinc paraissent exister dans l'atmosphère du soleil, mais en petite quantité; aux plus brillantes des raies de ces métaux correspondent des raies très-visibles du spectre solaire; cela n'a pas lieu pour les raies les plus faibles de ces métaux.

D'après mes observations, les autres métaux que j'ai essayés, or, argent, mercure, aluminium, cadmium, étain,

plomb, antimoine, arsenic, strontium et lithium, ne sont pas visibles dans l'atmosphère solaire. Grâce à l'obligeance de M. L. Grandeau, j'ai eu à ma disposition quelques fragments de silicium fondu; cela m'a permis d'étudier aussi le spectre de ce corps en m'en servant comme électrodes. Mais les raies du silicium, à part deux larges bandes vertes situées à 1810 et 1830, ont si peu d'éclat, que je n'ai pas pu déterminer leur position avec assez d'exactitude pour les faire figurer dans mon dessin. Aux bandes brillantes dont je viens de parler ne correspondent dans le spectre aucunes raies obscures; avec les moyens que j'ai mis en usage, on ne découvre donc pas dans l'atmosphère solaire la présence du silicium.

D'après la théorie développée précédemment, une partie des raies obscures du spectre solaire est due à l'absorption qui s'effectue dans l'atmosphère du soleil. Cette vue a été, il y a longtemps déjà, proposée et discutée. On a élevé contre cette manière de voir une objection que je ne crois pas devoir passer sous silence; elle a été faite en 1847 par Matthiessen (1), et répétée récemment par Brewster et Gladstone (2). Si l'hypothèse en question était exacte, concluent les savants que je viens de nommer, les raies obscures dépendant de l'atmosphère solaire devraient être plus marquées dans le spectre des rayons venant du bord du soleil que dans le spectre des rayons émanés du centre de cet astre, parce qu'ils parcourent dans le premier cas une plus grande distance dans l'atmosphère solaire que dans le second; or, d'après leurs propres observations et celles du professeur Forbes, on ne constate pas cette différence.

Ces observations n'ont certainement été accompagnées d'aucune mesure photométrique; on ne saurait dès lors

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 548. — *Pogg. Ann.*, t. LXXIII, p. 448.

(2) *Phil. Trans.* (1860).

en conclure que la différence en question n'existe pas, mais seulement qu'elle n'était pas notable, qu'elle était beaucoup plus petite que celles que présentent certaines raies du spectre lorsque le soleil s'approche de l'horizon, et que, par conséquent, la couche de notre atmosphère traversée par ses rayons est plus considérable. Il ne faut pas, en effet, s'attendre à ce que les raies dépendant de l'atmosphère solaire se renforcent, lorsque les rayons partis du centre de l'astre vont vers le bord du disque, autant que les raies dépendant de l'atmosphère terrestre vont en augmentant lorsque le soleil se meut du zénith vers l'horizon. La hauteur de l'atmosphère terrestre est une très-petite fraction du rayon de la terre et, par conséquent, le chemin qu'un rayon de lumière doit parcourir dans cette atmosphère lorsqu'il vient d'un des points de l'horizon est incomparablement plus grand que celui qu'il a à parcourir lorsqu'il vient du zénith. La hauteur de l'atmosphère solaire, d'après les observations faites pendant les éclipses totales, n'est pas petite par rapport au rayon de l'astre et, par conséquent, il n'y a pas de grandes différences entre les chemins que doivent parcourir, pour arriver jusqu'à nous, deux rayons partis l'un du centre, l'autre de l'un des bords du soleil. Il résulte de là que les couches les plus basses de l'atmosphère terrestre, celles, par conséquent, dans lesquelles le chemin parcouru par un rayon dont la direction se rapproche de l'horizontale croît le plus rapidement, sont les couches qui, en raison de leur densité, doivent exercer l'absorption la plus active. Dans l'atmosphère solaire, au contraire, il y a des couches situées à une certaine hauteur au-dessus du noyau qui ont la plus grande part dans la production des raies obscures du spectre; les couches inférieures, qui possèdent, à peu de chose près, la même température que le noyau, modifient peu la lumière émanée de ce dernier, car elles remplacent à peu près par leur propre incandescence la perte qu'elles font subir, par absorption, à chaque rayon qui les traverse.

s'approcheraient du limbe, leur diamètre s'amoindrirait notablement (1). »

Cette manière de voir sur les taches du soleil et sur cet astre lui-même a été abandonnée par beaucoup d'astronomes, depuis que l'observation a fait connaitre certaines particularités des taches. Arago, dans son exposé de la théorie de la constitution physique du soleil, qu'il regarde comme presque universellement adoptée, s'exprime ainsi : « En sorte qu'en définitive on sera obligé d'admettre que le soleil est formé d'un noyau obscur enveloppé d'une atmosphère réfléchissante et quelque peu opaque, à laquelle succède une atmosphère lumineuse ou photosphère, enfouie elle-même à une certaine distance d'une atmosphère diaphane (2). » D'après cela, Arago pense que la température de la surface du noyau obscur du soleil est à peu près égale à celle de la terre, car il dit (3) : « Qu'on me demande si le soleil peut être habité par des êtres organisés d'une manière analogue à ceux qui peuplent notre globe, je n'hésiterai pas à faire une réponse affirmative. L'existence dans le soleil d'un noyau central obscur enveloppé d'une atmosphère opaque, loin de laquelle se trouve seulement l'atmosphère lumineuse, ne s'oppose nullement, en effet, à une telle conception. »

On a été conduit à se faire cette idée si singulière sur la constitution du soleil par l'observation de Wilson, de laquelle il résulte que lorsqu'une tache solaire s'avance du centre du soleil vers le bord occidental de cet astre, le côté de sa pénombre situé entre le noyau et le centre du soleil se contracte plus rapidement que l'autre. Le noyau de la tache doit être une partie du noyau obscur du soleil, partie visi-

---

(1) Arago, *Astronomie populaire*, t. II, p. 144.
(2) Arago, *Astronomie populaire*, t. II, p 94.
(3) Arago, *Astronomie populaire*, t. II, p. 181.

ble à travers deux ouvertures qui se correspondent et se sont formées dans la photosphère et dans l'atmosphère réfléchissante; la pénombre serait une partie de cette dernière, dont l'ouverture est plus petite que le trou produit dans la photosphère.

L'hypothèse que l'on a faite sur la constitution du soleil, pour donner cette explication des taches, me paraît cependant si fort en opposition avec nos connaissances certaines en physique, qu'elle devrait elle-même être rejetée, si l'on était en état de rendre compréhensible en quelque mesure par une autre explication le phénomène des taches solaires.

En effet, cette photosphère, si elle existe, doit aussi bien envoyer des rayons calorifiques au dedans qu'au dehors d'elle. Chaque particule de la couche la plus élevée de l'atmosphère située au-dessous de la photosphère doit s'échauffer, comme cela arriverait sur la terre pour cette particule située au foyer d'un miroir concave dirigé vers le soleil et dont la surface vue extérieurement au foyer paraît plus grande qu'une demi-sphère. Plus l'opacité de l'atmosphère est grande, plus rapide doit être cet échauffement, et moins au contraire le rayonnement direct doit envoyer de chaleur dans la profondeur de la photosphère. Mais quel que soit le degré d'opacité de cette atmosphère, la chaleur se propagera avec le temps dans toute l'atmosphère, en partie par rayonnement, en partie par conductibilité et sous l'influence des courants, et si cette atmosphère a réellement été froide un jour elle doit, dans les milliers d'années qui se sont écoulés, être arrivée à la température du rouge. Cette atmosphère, à son tour, a dû réagir sur le noyau central, comme la photosphère avait agi sur elle, par conséquent le noyau doit avoir aussi atteint la température du rouge. Il doit en réalité être incandescent, car tous les corps commencent à le devenir à la même température. Draper a constaté le fait expérimentalement pour les corps

solides, et je l'ai moi-même démontré, par des considérations théoriques, pour tous les corps qui ne sont pas complétement diaphanes. Cela résulte immédiatement du théorème précédemment cité sur le rapport qui existe entre les pouvoirs émissifs et absorbants de tous les corps.

Mais les phénomènes que les taches présentent, et pour l'explication desquels a été imaginée l'hypothèse d'un noyau obscur, peuvent, je le crois du moins, s'expliquer plus complétement et d'une manière moins forcée dans l'hypothèse sur la constitution du soleil à laquelle nous conduit elle-même l'étude du spectre.

Il doit se produire dans l'atmosphère du soleil des phénomènes analogues à ceux que nous observons dans la nôtre; il doit y arriver, comme sur la terre, des abaissements de température donnant lieu à la formation de nuages : seulement les nuages solaires seront différents des nuages terrestres par leur constitution chimique. Lorsqu'un nuage s'est formé près du soleil, toutes les régions de l'atmosphère situées immédiatement au-dessous de lui se refroidissent, parce qu'une partie de la chaleur rayonnante que le noyau incandescent lui envoyait primitivement est absorbée par le nuage. Ce refroidissement sera d'autant plus grand que le nuage aura plus d'étendue et d'épaisseur; il sera plus considérable pour les points situés près du nuage que pour les points plus élevés. Il doit résulter de là que le nuage s'accroîtra par en haut avec une rapidité croissante, et que sa température s'abaissera. La température s'abaissant au-dessous du rouge, le nuage devient opaque et constitue le noyau d'une tache solaire. Mais il se produit aussi des abaissements de température à des hauteurs considérables au-dessus de ce nuage, et cela non-seulement verticalement, mais aussi latéralement. Si quelque part par là, soit par le peu d'élévation de la température régnante, soit par la rencontre de deux courants atmosphériques, les vapeurs s'approchent de leur point de condensation, cet abais-

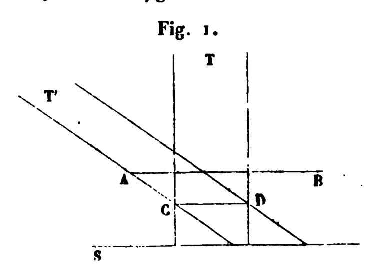
sement de température provoquera la formation d'un second nuage moins dense que le précédent, parce que, à cette hauteur, la densité des vapeurs qui lui donnent naissance est moins considérable qu'au-dessous, la température étant plus basse; ce second nuage, en partie transparent, constituera la pénombre s'il a un développement suffisant. A la surface de la terre, nous voyons aussi se produire simultanément, à diverses hauteurs, des nuages dont la densité diminue avec la hauteur.

Il doit, sur notre globe, y avoir fréquemment formation simultanée de différentes couches de nuages, sans qu'on puisse observer le phénomène; mais si ce n'est pas la règle chez nous, cela peut l'être près du soleil, parce que l'atmosphère de cet astre est exclusivement échauffée par en bas, tandis que la nôtre tire toute sa chaleur d'en haut, c'est-à-dire des rayons solaires.

Dans la théorie des taches solaires que je propose, chacune des deux couches de nuages joue le rôle attribué aux ouvertures respectives de l'atmosphère nébuleuse et de la photosphère dans la théorie que j'attaque. Si l'on suppose les deux nuages situés à la place même des deux ouvertures, et possédant les mêmes dimensions qu'elles, le phénomène décrit par Wilson s'explique rigoureusement aussi dans les deux théories (1).

(1) Un coup d'œil jeté sur la *fig.* 1 montrera l'exactitude de cette asser-

Fig. 1.



tion. AB et CD représentent les deux nuages dans l'une des théories et les

Dans l'opinion de différents observateurs, le phénomène de Wilson n'est pas général; d'après la théorie admise, ce caractère exceptionnel ne peut être expliqué que par un changement survenant dans les taches; d'après ma théorie, il s'explique par une trop faible différence de hauteur entre les deux nuages.

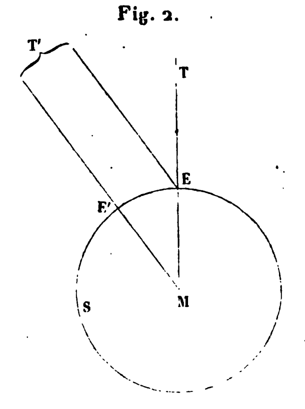
Dans les descriptions des taches solaires, on a insisté sur ce que le noyau est nettement limité, et sur ce que la

---

ouvertures dans l'autre, S est la surface du noyau solaire considéré dans l'une des théories comme éclairant et dans l'autre comme obscur.

Si la terre se trouve dans la direction T, la tache apparaît au centre du disque solaire et la pénombre a des deux côtés même largeur. La terre se trouve-t-elle dans la direction T′, la tache se montre dans le voisinage de l'un des bords du soleil et la pénombre a disparu en C. Le côté situé près de C est celui du côté de la tache tournée vers le centre du soleil, comme on peut le voir sur la *fig.* 2; dans celle-ci S représente la surface, M le centre du

Fig. 2.



noyau solaire, E le lieu où se trouve la tache; si la terre est sur la ligne MT, E apparaît comme le centre du disque solaire; si la terre est sur la ligne MT′, c'est E′ qui paraît être le centre du disque.

La différence existant entre les conclusions qui découlent des deux théories est la suivante : lorsque la terre s'avance au delà de T′, une partie du noyau de la tache doit, suivant l'une de ces théories, sortir de la pénombre, suivant l'autre elle doit être masquée par elle. En présence des modifications que subissent les taches et du vague avec lequel elles apparaissent dans le voisinage du bord du disque solaire, il serait très-difficile cependant de décider en faveur de laquelle de ces conclusions plaide l'observation.

pénombre possède, dans les points où elle touche au noyau, une plus grande transparence que dans le voisinage de son bord extérieur. Cela tient, je crois, à ce que le nuage supérieur est très-mince en son milieu, et que sa masse est particulièrement condensée sur ses bords. Le refroidissement qui, au-dessus du nuage, résulte de l'absorption partielle par ce dernier des rayons émanés du noyau solaire occasionne un courant d'air descendant. L'air qui, pour cette raison, est appelé des points très-élevés de l'atmosphère, doit être remplacé; il s'ensuit un courant ascendant qui se forme tout autour du nuage. Ces deux courants se rencontrent au sein même du nuage, de sorte que ce dernier devient le lieu de courants se produisant horizontalement et allant du dehors au dedans.

Ces courants, qui sont d'une intensité énormément supérieure à celle des courants terrestres, les différences de température qui les produisent pouvant atteindre plusieurs milliers de degrés, doivent entraîner avec eux les masses nébuleuses, et rendre ainsi le nuage plus mince au milieu et plus dense sur ses bords. Si l'on jette un regard sur les dessins des taches solaires, exécutés avec tant de soin dans le VI[e] volume des *Astronomische Nachrichten* de Schumacher (1), on voit, dans la pénombre de la plupart de ces taches, des bandes plus foncées s'étendant du dedans au dehors, et qui permettent, à mon avis, de conclure à l'existence de courants avec autant de raison qu'on peut le faire pour les vents qui règnent dans les hauteurs de notre atmosphère, d'après les bandes parallèles de nuages qu'on y aperçoit.

La violence des orages qui doivent se produire dans le voisinage des nuages explique la grande variabilité que présentent les taches du soleil.

Une des particularités les plus remarquables qu'offrent ces taches, c'est de n'avoir jamais été aperçues que dans

(1) *Voir* aussi Arago, *Astronomie populaire*, t. II, p. 96 et suiv.

l'espace compris entre certaines distances de l'équateur solaire. L'explication de ce fait ne peut pas être déduite, il est vrai, de la théorie que je défends, mais mon hypothèse semble, plus que l'ancienne, capable de le faire comprendre. Secchi a conclu de ses observations que les régions polaires du soleil possèdent une température plus basse que la zone équatoriale. Si cela est, à la surface du noyau solaire il doit y avoir dans l'atmosphère des courants allant des pôles à l'équateur, rebroussant chemin en ce point, et retournant vers les pôles ; l'atmosphère solaire doit être animée d'un mouvement analogue à celui que les températures élevées des régions tropicales communiquent à la nôtre. Ce mouvement même devra être plus régulier dans le soleil que sur la terre, parce que là manquent les perturbations dues, sur notre planète, aux changements des jours et des saisons. Là comme ici, le courant équatorial devra s'écarter de l'équateur dans une certaine direction et rencontrer le courant polaire allant en sens contraire.

Ces courants de l'atmosphère solaire doivent faciliter la formation de nuages. Si l'on considère ces courants comme la cause la plus active de la formation des nuages, on comprendra qu'il ne se produise de nuages de semblables densité et grandeur, nous offrant l'aspect de taches, que dans la partie comprise entre de certaines distances de l'équateur.

Les facules ou lucules doivent se produire lorsque deviennent visibles à la surface du soleil des corps possédant un pouvoir rayonnant ou une température plus considérable que ceux qui les entourent. La présence de facules et de taches très-voisines les unes des autres, démontrée par l'observation, n'a rien de surprenant.

Les facules peuvent aider à la formation de nuages dans leur voisinage, en ce qu'elles occasionnent des variations de température, et par suite des courants dans l'atmosphère, courants qui amènent au contact des couches différentes par leur composition et par leur température. D'un autre

côté, on peut aussi penser que les nuages favorisent la formation de facules en ce que, jouant le rôle d'enveloppes protectrices, ils affaiblissent le rayonnement de la partie inférieure de la surface du noyau solaire, et font ainsi que la chaleur, arrivant constamment de l'intérieur, amène une élévation de température.

Arago a fait une observation qu'il considère comme une confirmation essentielle de l'hypothèse de la constitution du soleil soutenue par lui ; cette observation ne doit pas ici être passée sous silence (1).

« Il était désirable, dit-il, pour donner à la théorie que je viens d'exposer le cachet de la certitude, qu'on parvînt à déterminer par des observations directes la nature de la matière incandescente du soleil. C'est à quoi je suis arrivé, je crois, à l'aide des phénomènes de polarisation. »

« J'ai reconnu, dit-il plus loin (2), que la lumière qui émane, sous un angle suffisamment petit, de la surface d'un corps solide ou d'un corps liquide incandescent, lors même que cette surface n'est pas complétement polie, offre des traces évidentes de polarisation. »

Seule, la lumière d'un gaz incandescent, d'après Arago, n'est aucunement polarisée. Comme, d'après son observation, la lumière qui nous arrive des points du disque solaire voisins du bord de l'astre n'offre aucune trace de polarisation, il en conclut que la matière éclairante qui forme le bord visible du disque solaire est gazeuse.

Cependant il n'y a pas que la lumière d'un gaz incandescent qui ne présente pas de trace de polarisation. Arago lui-même dit que la flamme du gaz de l'éclairage, tel qu'on l'emploie pour s'éclairer, émet de la lumière complétement dépourvue de polarisation; et cependant le pouvoir éclairant de cette flamme ne dépend pas d'un gaz

(1) Arago, *Astr. pop.*, t. II, p. 95.
(2) *Astr. pop.*, t. II, p. 102.

incandescent, mais bien presque exclusivement de particules de charbon qui se déposent dans la flamme. Tout nuage incandescent composé de particules solides ou liquides doit se comporter exactement comme cette flamme. On peut donc *tout au plus* conclure de l'observation d'Arago que la lumière qui rend le soleil visible pour nous ne dépend pas du noyau résistant solide ou liquide. On peut, par cette même observation, être conduit à supposer que, entre le noyau résistant du soleil et son atmosphère gazeuse, il y a une couche nuageuse si épaisse, que les rayons du noyau incandescent ne peuvent la traverser, et que cette couche est portée elle-même à la température du rouge blanc. Mais l'hypothèse d'une semblable couche de nuages ne me semble même pas nécessaire pour expliquer l'observation d'Arago. Arago a vu que la lumière émise sous des angles aigus par un corps solide ou liquide porté à l'incandescence donne des traces évidentes de polarisation, *même lorsque la surface de ces corps n'est pas complétement polie*. Dans le cas où le soleil serait en grande partie à l'état liquide, que ses mers agitées comme les nôtres, et soulevées par les orages, se précipiteraient en vagues écumantes, devrait-on s'attendre à ce que la lumière de ces mers soit polarisée sensiblement dans le plan suivant lequel elle devrait l'être, si le liquide éclairant présentait la surface qui correspond à son état d'équilibre? Je ne le pense pas. La différence des directions des éléments superficiels dont les rayons se confondent pour notre œil déterminerait un état trop voisin de celui de la lumière non polarisée; et l'on semble pourtant fondé à admettre un semblable mouvement des mers solaires lorsqu'on réfléchit aux immenses différences de température qui se produisent dans l'atmosphère solaire et à la violence des courants qui doivent en résulter.

INDICATION DES RAIES OBSCURES DU SPECTRE SOLAIRE
représentées sur les planches I et II.

Planche I, bande 1.

1000,0	1 *a*		1103,3	2 *b*	1177,5	1 *a*		1247,4	3 *b*	
1000,4	1 *a*		1104,1	2 *b*	1178,6	1 *a*		1248,6	3 *d*	
1001,4	1 *a*		1107,1	2 *c*	1179,0	1 *a*		1250,4	3 *c*	
1002,8	6 *b*	Na	1111,4	1 *a*	1179,4	1 *a*		1251,1	2 *b*	
1005,0	2 *b*	Ni	1119,0	2 *a*	1179,8	1 *a*		1253,3	2 *b*	
1006,8	6 *b*	Na	1122,6	2 *a*	1180,2	1 *a*		1255,2	2 *b*	
1011,2	3 *a*		1128,3	2 *b*	1183.4	2 *a*		1257,5	3 *c*	
1023,0	1 *a*		1130,9	2 *b*	1184,8	3 *a*		1258,5	2 *b*	
1025,5	3 *a*		1133,1	3 *c*	1186,8	2 *a*		1264,4	1 *a*	
1027,7	2 *a*		1133,9	3 *c*	1187,1	2 *a*		1264,9	2 *a*	
1929,3	3 *c*	Ca, Ni	1135,1	4 *d*	1189,3	3 *b*		1267,3	3 *a*	
1031,8	2 *a*	Ba	1135,9	2 *c*	1190,1	2 *b*		1268,0	3 *a*	
1032,8	1 *a*		1137,0	2 *b*	1193,1	3 *a*		1271,9	1 *a*	
1035,3	1 *a*		1137,8	3 *b*	1199,6	2 *d*		1272,4	1 *a*	
1058,0	2 *b*		1141,3	2 *c*	1200,6	4 *b*	Fe	1274,2	3 *b*	Ba
1063,0	2 *b*		1143,6	2 *c*	1201,0	2 *a*		1274,7	3 *a*	Sr
1065,0	2 *b*		1146,2	1 *b*	1203,5	2 *c*		1276,2	2 *a*	
1066,0	1 *a*		1147,2	1 *b*	1204,2	2 *c*		1276,7	1 *a*	
1067,0	2 *b*		1148,6	1 *b*	1204,9	2 *d*		1280,0	6 *d*	
1070,5	2 *b*		1149,4	1 *b*	1206,1	1 *c*		1281,3	3 *c*	
1073,5	1 *a*		1151,1	4 *b*	1207,3	5 *g*	Fe	1282,6	2 *c*	
1074,2	1 *a*		1152,5	2 *b*	1217,8	5 *d*	Fe, Ca	1285,3	2 *c*	
1075,5	3 *a*		1154,2	2 *b*	1219,2	3 *c*	Ca	1287,5	1 *c*	Ba
1077,5	1 *a*		{ 1155,7	3 *b*	1220,1	2 *c*		1289,7	2 *c*	
de 1078,9 }	1		{ 1155,9	2 *c*	1221,6	5 *d*	Ca	1291,9	3 *c*	
à 1079,7 }			1158,3	2 *a*	1224,7	5 *d*	Ca	1293,8	3 *c*	
1080,3	1 *a*		1160,9	2 *a*	1225,3	1 *b*		1294,5	3 *c*	
1080,9	1 *a*		1165,2	1 *a*	1226,6	2 *d*		1295,6	1 *a*	
1081,8	2 *b*	Cu	1165,7	1 *a*	1228,3	2 *d*	Ca	1296,3	2 *c*	
1083,0	2 *a*	Ba	1167,0	1 *d*	1229,6	4 *c*	Ca	1297,5	1 *a*	
1087,5	2 *a*		1168,3	1 *a*	1230,5	2 *c*		1298,9	5 *c*	
1089,6	2 *a*		1169,4	1 *a*	1231,3	5 *d*	Fe	1299,7	2 *c*	
1096,1	3 *c*	Fe	1170,6	2 *c*	1232,8	2 *b*		1302,0	2 *c*	
1096,8	1 *a*		1174,2	5 *d*	1235.0	3 *d*	Ca	1303,5	5 *c*	
1097,8	1 *a*		1175,0	2 *a*	1237,8	2 *c*		1306,7	5 *c*	
1100,4	1 *a*		1176,6	3 *c*	1239,9	4 *a*	Fe	1315,0	4 *c*	
1102,1	3 *b*		1177,0	2 *a*	1242.6	6 *c*	Fe	1315,7	2 *b*	
1102,9	3 *a*		1177,3	1 *a*	1245,6	4 *d*	Fe	1319,0	3 *c*	Co

Planche I, bande 2.

1315,0	4 *c*		1390,9	5 *d*	Fe	1464,8	1 *a*		1543,7	2 *a*	
1315,7	2 *b*		1394,2	4 *c*		1465,3	1 *a*		1545,5	2 *a*	
1319,0	3 *c*	Co	1395,3	1 *c*		1466,8	5 *c*	Fe	1547,2	3 *a*	
1320,6	4 *c*	Sr	1396,4	2 *c*		1468,8	2 *b*		1547,7	2 *a*	
1321,1	3 *b*		1397,5	5 *c*	Fe	1469,6	1 *b*		1551,0	2 *a*	
1323,3	2 *b*		1400,2	3 *b*		1473,9	5 *b*	Fe	1551,6	2 *a*	
1324,0	2 *b*		1401,6	4 *c*	Fe	1475,3	1 *a*		1555,6	2 *a*	
1324,8	4 *d*	Ni	1403,1	3 *c*		1476,8	1 *a*		1557,3	3 *a*	
1325,3	2 *d*		1404,1	1 *b*		1477,5	1 *a*		1561,0	1 *a*	
1327,7	4 *b*		1405,2	3 *b*		1483,0	4 *b*		1564,2	1 *a*	
1328,7	2 *b*		1410,5	4 *c*	Fe	1487,7	5 *b*	Fe	1566,5	2 *b*	Co
1330,4	3 *b*		1412,5	2 *b*		1489,2	2 *c*		1567,5	2 *b*	
1333,3	1 *a*		1414,0	2 *b*		1489,9	1 *a*		1569,6	5 *c*	Fe
1334,0	4 *b*		1415,8	2 *b*		{1491,2	1 *c*		1573,5	5 *a*	
1336,3	1 *b*		1419,4	2 *b*		{1491,6	3 *c*		1575,4	1 *b*	
1337,0	4 *d*	Fe	1421,5	6 *c*	Fe	1492,4	4 *b*		{1577,2	5 *c*	Fe
1337,8	1 *b*		1423,0	5 *b*	Fe	1493,1	4 *b*		{1577,6	3 *c*	
1338,5	1 *b*		1423,5	2 *b*		1494,5	1 *a*		1579,4	2 *a*	
1343,5	6 *c*	Fe	1425,4	5 *b*	Fe	1495,9	1 *a*		1580,1	2 *a*	
1351,1	5 *d*	Fe	1427,5	3 *b*		1497,3	1 *a*	Cu	1588,3	1 *g*	Cu
1352,7	5 *b*	Fe	1428,2	5 *b*	Fe	1501,3	2 *b*		1589,1	3 *b*	
1356,5	1 *a*		1430,1	5 *b*		1504,8	1 *a*		1590,7	3 *b*	
1360,9	1 *a*		1431,2	1 *b*		1505,3	1 *a*		1593,3	3 *b*	
1361,6	1 *a*		1438,9	4 *c*	Co	1505,7	2 *a*		1598,9	2 *b*	
1362,9	5 *b*	Fe	1440,2	1 *b*	Co	1506,3	5 *c*	Fe	{1601,4	6 *b*	Cr
1364,3	1 *a*		1443,1	2 *b*		1508,6	5 *b*	Fe	{1601,7	3 *d*	
1364,7	1 *a*		1443,5	2 *b*	Ca	1510,3	2 *c*	Co	1604,4	5 *b*	Cr
1367,0	6 *d*	Fe	1444,4	4 *b*		1515,5	4 *d*		1606,4	5 *b*	Cr
1371,4	1 *b*	Ba	1446,7	4 *c*		1516,5	4 *c*		1609,2	5 *b*	
1372,1	1 *b*		1448,7	2 *a*	Co	1519,0	4 *d*		1611,3	1 *c*	
1372,6	5 *b*	Fe	1449,4	1 *a*	Co	1522,7	6 *c*	Fe, Ca	1613,9	3 *b*	
1374,8	1 *c*		1450,8	5 *c*	Fe	1523,7	6 *c*	Fe	1615,6	2 *b*	
1375,8	2 *a*		1451,8	5 *b*	Fe	1525,0	1 *b*	Co	1616,6	1 *b*	
1377,4	1 *a*		1453,7	1 *a*		1527,7	5 *c*	Fe, Co	1617,4	2 *b*	
1379,0	1 *a*		1454,7	3 *b*		1528,7	5 *c*	Ca	1618,2	3 *b*	
1380,5	4 *c*	Fe	1456,6	1 *a*		1530,2	4 *c*	Ca	1618,9	4 *b*	
1384,7	4 *c*	Fe	1458,6	3 *c*		1531,2	4 *c*		1621,5	1 *b*	
1385,7	5 *b*	Cr	1461,5	2 *c*		1532,5	4 *b*	Ca	1622,3	5 *c*	
1386,3	2 *b*		1462,2	2 *c*		1533,1	4 *b*	Ca	1623,4	5 *b*	Fe
1387,4	2 *b*		1462,8	5 *c*	Fe	{1541,4	1 *g*		1627,2	5 *b*	Fe
1389,4	6 *c*	Fe	1463,3	5 *c*	Fe	{1541,9	3 *b*		1628,2	1 *b*	Ca

Planche II, bande 1.

1621,5	1*b*		1690,0	5*b*	Ni	1785,0	4*b*		1870,6	3*a*	
1622,3	5*c*	Fe	1691,0	5*b*		1787,7	2*c*		1872,4	5*b*	
1623,4	5*b*	Fe	1693,8	6*e*	Fe	1788,7	3*b*		1873,4	6*b*	
1627,2	5*b*	Ca	1696,5	3*c*		1793,8	4*b*		1874,2	2*a*	
1628,2	1*b*		1697,0	3*c*	Ni	1795,4	1*a*		1874,8	2*a*	
1631,5	1*b*		1701,8	5*c*	Fe	1796,0	3*a*		1875,8	2*c*	
1633,5	4*g*		1704,6	2*c*		1797,8	1*a*		1876,5	6*b*	
1634,1	6*g*	Mg	1704,9	3*b*		1799,0	4*c*		1884,3	6*b*	
1634,7	4*g*		1707,6	2*c*		1799,6	3*b*		1885,8	6*b*	
1638,7	1*b*		1707,9	3*b*		1806,4	2*b*		1886,4	6*b*	
1642,1	1*b*		1710,7	5*a*		1818,7	5*b*		1889,5	1*g*	
1643,0	1*b*	Ni	1712,2	3*b*		1821,4	5*b*		1891,0	3*b*	
1647,0	5*a*		1713,4	5*b*		1822,6	3*a*		1892,5	5*b*	
1648,4	4*e*		1715,2	4*b*		1823,2	2*a*		1893,8	1*b*	
1648,8	6*f*	Mg	1717,9	4*b*		1823,6	2*a*		1894,8	3*b*	
1649,2	4*e*		1719,4	1*c*		1828,6	1*b*		1896,2	4*b*	
1650,3	6*b*	Fe	1726,9	1*a*		1830,1	3*b*		1897,9	1*c*	
1653,7	6*b*	Fe, Ni	1727,3	3*b*	Ni	1832,8	2*a*	Ca	1900,0	1*c*	
1654,0	4*c*		1733,6	5*b*		1833,4	6*c*		1904,5	4*b*	
1655,6	6*e*	Fe, Mg	1734,6	3*b*		1834,3	6*c*		1905,1	2*c*	
1655,9	4*d*		1737,7	5*d*		1835,9	3*b*		1908,5	5*d*	
1657,1	5*b*		1741,0	4*b*	Cu	1836,7	3*c*		1911,9	3*c*	
1658,3	2*b*		1742,7	1*a*		1837,5	3*c*		1916,2	1*d*	
1659,4	1		1743,1	1*a*		1841,0	4*b*		1917,5	4*b*	
1662,8	5*b*	Fe	1744,6	2*a*		1841,6	4*b*		1917,9	4*b*	
1667,4	3*a*		1748,9	3*c*	Ni	1842,2	4*b*	Ni	1919,8	4*b*	
1670,3	1*a*		1749,6	2*d*	Ni	1848,9	2*c*		1920,2	4*b*	Ni
1671,5	3*b*		1750,4	5*c*		1851,0	1*c*		1921,1	4*b*	
1672,2	4*a*	Ni	1752,0	2*b*		1853,2	3*b*		1922,0	4*b*	
1673,7	4*a*		1752,8	4*c*		1854,0	2*b*		1922,4	4*b*	
1674,7	3*c*	Cu	1762,0	3*c*		1854,9	4*c*		1923,5	4*b*	
1676,2	2*d*		1771,5	3*c*		1856,9	1*c*		1925,8	4*b*	Ni
1676,5	4*b*		1772,5	3*c*		1857,9	2*b*		1928,0	4*b*	
1677,9	4*c*		1774,0	2*b*		1860,4	2*b*		1931,2	1*c*	
1681,6	4*c*		1775,8	3*b*	Ni	1861,3	3*c*		1932,5	1*c*	
1684,0	4*a*	Ni	1776,5	3*c*	Ni	1862,3	2*b*		1936,2	3*c*	
1684,4	1*b*		1777,5	3*c*		1864,9	3*b*		1939,5	2*c*	
1685,9	2*a*		1778,5	3*e*		1867,1	5*d*	Fe			
1686,3	2*a*		1782,7	3*b*		1868,4	5*b*	Ni			
1689,5	5*c*		1784,5	1*b*		1869,5	1*c*				

Planche II, bande 2.

1931,2	1c		2008,1	1b	Ni	2077,3	2b		2141,9	2a	
1932,5	1c		2008,6	1b		2079,5	4e		2142,4	5a	
1936,2	3c		2009,8	2b		2080,0	6g		2144,6	4a	
1939,5	2c		2013,9	2a		2080,5	4e		2146,9	3a	
1940,6	2c		2014,3	2a		2082,0	6a	Fe	2147,4	4a	
1941,5	3b		2015,7 à 16,9	1		2084,6	2b		2148,5	4a	
1943,5	2c		2017,7	2b		2086,0 à 86,9	1		2148,9	3a	
1944,5	3b			1		2086,9	3b	Ni	2150,1	3a	Co, Au
1947,6	4c		2018,5	2b		2087,6	1a		2150,5	3a	
1949,4	1c		2019,5	2a		2089,7	1a		2157,0	3a	
1953.6	2b		2021,2	1g		2090,9	1a		2157,4	5c	
1960,8	6b		2024,9	1a		2094,0	2b		2159,0	1c	
	4	Fe	2025,7	4a	Ni	2096,8	1b		2160,6	5a	
1961,2	6b		2026,8	4b		2098,8	1a		2160,9	4a	
1964,3	2c		2031,1	2c	Ba	2099,8	2a		2161,7	4a	
1966,2	2b		2035,4	1b		2100,4	1a		2162,6	3a	
1966,7	2b		2039,6	1b		2102,6	4a		2163,7	4a	Ni
1970,1	3b		2041,3	6c	Fe	2103,3	4b	Co	2164,0	4a	
1974,7	4b		2042,2	6b	Fe	2104,0	4a		2167,5	6b	Co
1975,7	2d		2044,5	5b		2105,1	4b		2171,5	3b	
1979,2	3c		2045,0	5b		2107,0	1a		2172,2	2a	
1982,8	5a		2047,0	3d		2107,4	2a		2175,7	2b	
1983,3	5a		2047,8	3b		2109,1	2b		2176,4	1b	
1983,8	5a		2049,3	3a		2111,1	3b		2179,9	5b	
1984.5	4b		2049,7	3a		2112,7	3b	Ni	2181,2	3e	
1985,8	4b		2051,3	3c		2115,0	3a	Ni	2184,9	5b	
1986,9	2a		2053,0	4b		2115,4	3a		2186,5	3b	
1987,5	3a	Ni	2053,7	4c		2119,8	1b		2187,1	5a	
1989,5	6c	Ba	2058,0	6c	Fe, Ca	2121,2	4b		2187,9	5a	
1990,4	5b		2060,0	2b		2121,9	5c		2188,5	5a	
1991,8	1b		2060,6	2a		2124,3	1b		2190,1	5b	
1994,1	5b		2061,0	1a		2125,1	2b		2191,9	3e	
1996,9	2a		2064,7	2c	Ni	2127,7	3b		2192,3	5b	
1997,5	2a		2066,2	5c	Fe	2132,3	2a	Co	2193,3	5a	
1999,6	2c		2067,1	5c	Fe	2132,7	1a		2195,7	2b	
2000,6	5a		2067,8	3b		2133,8	2a		2197,1	2b	
2001,6	5c	Fe	2068,8	3b		2134,3	1a		2197,7	2b	
2003,2	3b		2070,6	1b		2136,0	5a	Zn	2198,8	4a	
2003,7	1a		2071,3	1b	Co	2138,0	2g		2199,2	3a	Ni
2004,9	2d		2073,5	3b	Ni	2138,4	4a		2201,1	2b	
2005,2	6d	Fe	2074,6	2b		2139,5	4a		2201,9	5c	
2007,2	6c	Fe	2076,5	1b		2140,4	4a		2203,3	2a	

Planche II, bande 2 (Suite.)

2203,8	1a		2217,5	3b	2227,6	2a	2238,7	1b	
2205,1	1b		2218,3	3a	2228,6	2a	2240,0	3b	Zn
2206,4	1a	Co	2219,8	3b	2229,1	4a	2241,4	2b	
2206,7	1a		2221,3	1a	2230,7	4a	2245,1	3b	
2209,1	4c		2221,7	1a	2231,2	2a	2246,2	1b	
2211,7	4b		2222,3	5c	2232,3	4a	2248,2	3c	
2213,4	4b		2223,5	3c	2233,7	5c	2249,7	6a	Ni
2215,1	1b		2225,4	2b	2234,0	2c	2250,0	3d	
2216,7	3b		2226,2	4b	2237,4	1b			

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la transformation de l'acide picrique par l'iodure de phosphore en iodure de picrammonium; par M. E. Lautemann (1).

Lorsqu'on traite l'iodure de phosphore par une solution aqueuse saturée à chaud d'acide picrique, la masse s'échauffe jusqu'à l'ébullition. La liqueur, d'un jaune clair d'abord, finit par se colorer en brun noir. A la fin de la réaction, lorsque tout l'iodure de phosphore est détruit et qu'il commence à se dégager de l'hydrogène phosphoré, la liqueur prend de nouveau une teinte moins foncée. On la soumet alors à la distillation en y faisant passer un courant de gaz acide carbonique. Lorsqu'elle est suffisamment concentrée, elle se prend en une masse d'aiguilles brillantes faiblement colorées en jaune. Ces cristaux sont le triiodure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 1 (nouvelle série, t. XLIX); janvier 1843.

d'un ammonium triatomique qu'on peut nommer *picrammonium*, pour indiquer son mode de dérivation de l'acide picrique. Pour que cette opération réussisse il est nécessaire que l'iodure de phosphore renferme un grand excès de phosphore, afin que tout l'iode qui est séparé dans la réaction puisse se convertir en acide iodhydrique. Il convient d'employer un iodure de phosphore renfermant, pour 100 grammes d'iode, 20 grammes de phosphore au lieu de $11^{gr},5$.

Iodure de picrammonium. — Pour l'obtenir à l'état de pureté, on lave les cristaux séparés de l'eau mère avec un mélange d'alcool et d'éther ; on les dissout ensuite dans l'alcool absolu et on évapore la solution filtrée dans le vide. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}Az^3I^3 = \left.\begin{matrix} (C^{12}H^3)''' \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3, I^3.$$

L'équation suivante représente la réaction qui donne naissance à ce triiodure :

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + 23\,HI = C^{12}H^{12}Az^3I^3 + 14\,HO + 20\,I.$$

Il est à remarquer que l'iode séparé dans cette réaction, en présence de l'excès de phosphore et de l'eau, se convertit de nouveau en acide iodhydrique, qui peut réduire une nouvelle quantité d'acide picrique. Il en résulte que la quantité d'iode nécessaire pour transformer une quantité donnée d'acide picrique en iodure de picrammonium, est beaucoup moins considérable que celle indiquée par l'équation précédente (23 équivalents). On s'est assuré par l'expérience que la moitié suffit.

On ne réussit pas à faire cristalliser cet iodure en solution aqueuse. Il se dépose facilement d'une solution d'acide iodhydrique. Il est insoluble dans l'éther, et est précipité

par ce dernier de la solution alcoolique sous forme d'une masse résineuse.

Les combinaisons du picrammonium sont décomposées par les réactifs oxydants les moins énergiques. Le triiodure solide se décompose même lorsqu'on le conserve dans des vases bien bouchés : il se colore en brun et devient résineux.

Le chlorure de platine est réduit par la solution aqueuse moyennement concentrée de l'iodure ; il se sépare du platine. Une goutte de perchlorure de fer fait naître dans la solution concentrée un magnifique précipité cristallin formé par des aiguilles qui offrent la couleur et l'éclat de l'acier bleui, et qui se dissolvent dans l'eau avec une magnifique couleur bleu de roi.

Dans une solution étendue de l'iodure une goutte de perchlorure de fer produit une coloration bleue intense. Le nitrate d'argent fait naître dans la solution aqueuse un précipité d'iodure d'argent auquel vient se mêler de l'argent réduit. La liqueur surnageante présente une belle coloration bleue.

Lorsqu'on traite l'iodure par l'acide nitrique concentré et qu'on évapore à une douce chaleur, la liqueur brunit ; à un certain degré de concentration, il se manifeste un dégagement de gaz et il se produit des cristaux bruns, qui par un traitement convenable prennent l'aspect des cristaux bleus précédemment mentionnés.

Tous les essais tentés par l'auteur pour isoler l'hydrate d'oxyde de picrammonium, ou la triamine, ont échoué jusqu'à présent à cause de la facilité avec laquelle la base s'oxyde en se colorant.

L'auteur a analysé un sulfate de la composition

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{3} \\ H^{9} \end{matrix}\right\} Az^{3}I.O^{2},\ S^{2}O^{6} + 4HO,$$

qu'il a obtenu en traitant la solution aqueuse concentrée du triiodure par l'acide sulfurique étendu et en évaporant

cette solution dans le vide; ce sel cristallise en octaèdres brillants d'un jaune d'ambre et paraissant appartenir au système rhombique.

Il décrit aussi un sulfate acide $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{3}\\H^{9}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}Az^{3},O^{3}\\HO\end{matrix}\right\}2SO^{3}$ et un phosphate $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{3}\\H^{9}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}Az^{3},IO^{2}\\HO\end{matrix}\right\}PhO^{5}+4HO.$

Sur la préparation de l'ozone; par M Schœnbein (1).

Dans de l'acide sulfurique pur, d'une densité de 1,85, on dissout à froid du permanganate de potasse pur et finement pulvérisé, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte vert-olive foncé et soit devenue opaque. Cette solution est introduite dans un vase à deux tubulures, dont l'une sert à recevoir un tube de dégagement, l'autre à introduire par petites portions du peroxyde de barium finement pulvérisé. Il se dégage un gaz qu'on recueille sur l'eau et qui possède à un haut degré les propriétés oxydantes de l'ozone. Indépendamment de l'ozone, ce gaz renferme un excès d'oxygène libre.

M. Schœnbein admet que l'ozone ainsi formé provient du permanganate de potasse. Il appelle l'attention sur la différence de la réaction du peroxyde de barium sur la solution de permanganate de potasse dans la sulfurique, suivant que cette solution est concentrée et verte, ou étendue d'eau et rose.

Dans le premier cas, il se forme de l'ozone; dans le second, il ne se dégage que de l'oxygène pur.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 70 (1862), n° 10.

RECHERCHES SUR LA DÉTERMINATION DES HAUTES TEMPÉRATURES ET L'IRRADIATION DES CORPS INCANDESCENTS;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 8 décembre 1862.

Dans mes recherches relatives au dégagement de la lumière résultant de l'action du rayonnement lumineux sur les corps, désirant comparer les effets obtenus avec ceux qui sont produits lorsque ces mêmes corps agissent comme sources de lumière par simple élévation de température, j'ai été conduit à m'occuper de l'émission lumineuse produite par la chaleur; je suis arrivé à des résultats qui me semblent présenter assez d'intérêt pour être exposés séparément et qui font l'objet de ce travail.

Lorsqu'on élève graduellement la température d'un corps, il arrive un moment où ce corps agit comme source de lumière; à partir de cette limite, l'intensité de la lumière qu'il émet est d'autant plus vive que sa température est plus élevée. D'après les recherches faites sur ce sujet, on admet généralement que les corps commencent à devenir lumineux à partir de la même limite de température et que cette limite est voisine de 500° centigrades; ils émettent alors une faible lumière de teinte rouge sombre bien connue. En élevant davantage la température, non-seulement l'intensité de la lumière augmente, mais encore sa réfrangibilité, de sorte qu'à une température qui ne dépasse pas beaucoup celle de la fusion de l'or, la lumière émise est sensiblement blanche, et donne des rayons compris entre les limites de réfrangibilité des raies obscures A et H qui terminent les deux extrémités visibles du spectre solaire (1)

(1) *Voir* un travail de M. DRAPER sur l'incandescence d'un fil de platine traversé par un courant électrique (*Philosoph. Magaz.*, t. XXX, p. 345; 1847).

L'état physique des corps peut influer beaucoup sur l'intensité de la lumière qu'ils émettent; s'ils sont opaques et qu'ils restent solides pendant l'élévation de température, la quantité de lumière émise par plusieurs d'entre eux, comme le platine, l'or, est peu différente dans les mêmes conditions de température; pour d'autres, comme le cuivre métallique, et ainsi qu'on le verra plus loin, le pouvoir d'irradiation est moindre. Mais s'ils sont transparents, soit par eux-mêmes à l'état solide, soit en raison d'une couche d'oxyde dont ils se recouvrent, soit enfin par la fusion qu'ils éprouvent lorsqu'ils sont échauffés, ce pouvoir d'irradiation peut être beaucoup moindre. Ce résultat, du reste, est une conséquence de l'égalité entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des corps; quand ceux-ci sont transparents, l'absorption lumineuse étant plus faible, le pouvoir émissif doit être moindre. Il résulte de là une différence très-grande dans l'intensité de la lumière émise par les corps solides ou liquides à égalité de température.

Par les mêmes motifs, les gaz et les vapeurs, en raison de leur transparence, ne sont pas aussi lumineux que les corps solides; c'est ce qui explique le pouvoir éclairant différent des flammes dont les effets varient suivant la nature des matières volatilisées et incandescentes qu'elles renferment. On sait, en effet, qu'il y a des flammes, comme celle qui est due à la combustion de l'hydrogène, qui sont très-peu lumineuses et qui acquièrent un pouvoir éclairant beaucoup plus grand par la présence de matières carbonacées ou autres. En outre de cela, la composition de la lumière émise par irradiation des masses gazeuses incandescentes dépend de la nature de ces substances, et l'on sait également tout le parti que l'on a pu tirer de l'étude de la composition de la lumière pour reconnaître la présence de certaines matières volatilisées dans les flammes.

Sans m'occuper ici de ce dernier sujet, qui a été dans ces derniers temps l'objet de recherches très-importantes, j'ai

voulu étudier, lors de l'incandescence d'un même corps solide opaque, tel que le platine ou la chaux, quels sont les effets lumineux qui se manifestent à mesure que la température s'élève et varie par degrés déterminés. D'après ce qu'on a dit plus haut, un corps incandescent émet à un instant donné des rayons de toute longueur d'onde, mais les plus réfrangibles ne dépassent pas une certaine limite de réfrangibilité, dépendant du degré de température; les questions à résoudre sont donc les suivantes :

1° Comment la réfrangibilité des rayons les plus réfrangibles émis par un corps solide opaque incandescent augmente-t-elle avec la température à mesure que cette température s'élève?

2° Comment l'intensité de la lumière émise par ce corps solide augmente-t-elle à mesure que la température croît, non-seulement pour chaque rayon d'une réfrangibilité déterminée, mais encore pour la totalité des rayons émis ?

Il ne sera pas question, dans ce travail, des relations qui existent entre la température et la réfrangibilité de la lumière émise, sujet dont je m'occupe actuellement; je me bornerai à rapporter les résultats des observations faites en suivant l'augmentation d'intensité des rayons lumineux émanés des corps incandescents, c'est-à-dire à traiter la seconde question énoncée plus haut. Cette question peut être abordée facilement, surtout en ce qui concerne l'intensité des rayons d'une même couleur qui peuvent être émis à une température déterminée, car leur comparaison peut être faite à l'aide des appareils dont il sera question plus loin; en outre, comme on le verra, sa solution conduit très-simplement à une méthode qui permet de comparer entre elles les températures les plus hautes que l'on puisse produire par les moyens physiques ou chimiques.

Avant d'indiquer quels sont les résultats des observations faites sur ce sujet, il est nécessaire d'indiquer quels sont les procédés pyrométriques dont on a fait usage.

§ I. — *Mesure des hautes températures. — Com*
des principaux procédés en usage.

On sait la difficulté que présente l'évaluation
températures et toutes les recherches qui ont é
les plus habiles expérimentateurs depuis plu
pour résoudre cette question ; cependant, dan
culier dont il s'agit ici, et lorsque la tempé
passe pas un certain degré déjà relativem
mais n'atteignant pas la fusion du platine, il
connaître, à un moment donné, quelle est
des corps soumis à l'action calorifique.

Plusieurs procédés ont été proposés p
températures élevées et les rapporter à c
luons habituellement, c'est-à-dire en rep
l'intervalle compris entre la températu
dante et celle de l'eau bouillante, à la
timètres. En général les changements
ont servi de bases aux évaluations ex
presque tous les cas les dilatations d

Depuis Muschenbroeck, qui pa
premier pyromètre métallique, bi
gues fondés sur la dilatation des m
mais on sait que cette dilatati
qu'en général les augmentation
tionnellement plus grandes à
s'élève, si les appareils sont gr
e dilatation égale pour d
e mesurée au moyen de
s nombres obtenus so
autant plus que la te
(1) M. Achard p

moyen
Du
les nom-
des va-
plus ou moins
comparables en se
fermer toujours les
comparée de la même
lement le pyromètre

Traité complet
anglais publié

pyromètres proposés de-
dilatations du platine, de
quelconque, ces dila-

à la manière d'un thermomètre à mercure ordinaire; le réservoir et le tube étaient en porcelaine transparente, et le corps dilatable était en alliage fusible. Mais je ne pense pas que cet appareil ait été jusqu'ici d'aucun usage.

En 1782 Wedgwood (1) construisit le pyromètre qui porte son nom et qui est fondé sur la contraction permanente de l'argile lors de l'action de la chaleur. Cet appareil a eu une certaine célébrité, en raison du nom de son auteur et de l'application qu'il voulait en faire à la détermination des températures nécessaires à l'art céramique. D'après Wedgwood, le zéro de l'échelle correspondait à 580°,8 centigrades, et chaque degré à 72°,2.

La plupart des physiciens qui eurent à leur disposition des appareils semblables à celui de Wedgwood virent que les bases sur lesquelles cet appareil avait été construit devaient être changées. Un travail complet fut fait à cette occasion par Guyton-Morvau (2) : ce savant conclut de ses recherches que le terme de fusion de l'argent devait être à 22° du pyromètre et non à 28°, comme l'avait supposé Wedgwood, et que chaque degré du pyromètre correspondait à 34°,72 centigrades au lieu de correspondre à 72°,2; c'était environ moitié moins qu'on ne l'avait admis jusque-là. Ensuite il compara quelques températures données par ce pyromètre à celles que l'on obtient : 1° d'après la dilatation du platine supposée uniforme; 2° au moyen de la chaleur spécifique du platine prise à l'aide de celle de l'eau ou de la glace fondante; 3° au moyen de la dilatation de l'air. Voici quelques nombres que l'on déduit des tables qu'il a données (3) :

---

(1) *Philosophical Transactions*, vol. LXXII, LXXIV, LXXVI.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVI, p. 276, 1803; et t. LXXIII, LXXIV, XC. — *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XI, 2e partie, 1808; et 1811, 2e partie.

(3) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*; 1811, 2e partie, p. 115.

rieure étant de 10 pouces cubes, on a, d'après les températures centigrades :

NUMÉROS des expériences.	VOLUME de la sphère d'or, avant l'expérience.	TEMPÉRATURE extérieure.	VOLUME de l'air expulsé par la chaleur.	VOLUME de la sphère d'or échauffée.
4	10	33,2	7,643	10,442
5	10	34,4	7,775	10,465

En nommant T la température de la masse gazeuse, et faisant $\alpha = 0,00367$, on a,

Expérience n° 4. $$\frac{10,442}{1+\alpha(T-32,2)} = 10 - 7,643,$$

d'où

$$T = 967°.$$

Expérience n° 5. $$\frac{10,465}{1+\alpha(T-34,4)} = 10 - 7,775,$$

d'où

$$T = 1043,5;$$

c'est-à-dire qu'à 967° l'argent n'était pas fondu tout à fait et qu'à 1043,5 l'argent avait été fondu, de sorte que le point de fusion était dépassé. La moyenne des deux valeurs est environ 1000, mais rien ne dit que la limite ne soit pas plus rapprochée de l'une que de l'autre des températures. On voit que si le terme de fusion de l'argent n'est pas éloigné de 1000°, ces expériences ne permettent pas de lui assigner une valeur exacte.

M. Pouillet (1), en 1836, se livra à une série de recher-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. III, p. 782. — POUILLET, *Traité de Physique*, 4e édition, t. I, p. 269 et 299.

'ion des hautes températures,
'ation de l'air renfermé
la chaleur spé-
'ent com-
platine
voulait dé-
ques sur les-
le premier un
e exactement la
.ètre, ainsi que la
lacée entre le mer-
éservoir échauffé. Il
thermomètre à air, la
à la fusion de l'argent,
élevées au moyen de la
n supposant que la loi d'ac-
rifiques de ce métal restât la
ant cette limite.
ésultats qui se déduisent de ses

	Température en degrés centigrades.
n visible)..........	525
. ...	700
sant	800
....	900
air (fusion de l'argent pur).	1000
fonte blanche, très-fusible..	1100
gé foncé.................	1200
l'or.....................	1250
anc......................	1300
éblouissant (le fer fond entre 1500	
1600°).....................	1500

Pouillet, en outre, a conclu de ses expériences que les hautes températures que l'on peut produire ne sont très-éloignées des derniers nombres précédents, et ne

sont pas aussi élevées qu'on l'avait cru jusqu'alors. Il rectifia donc les idées que l'on s'était faites relativement aux limites que l'on peut atteindre par les moyens physiques et chimiques les plus puissants.

L'air comme les gaz sont évidemment les corps dont on doit supposer la dilatation la plus uniforme, car à mesure que leur température s'élève, ils s'éloignent de leur changement d'état, ce qui n'a pas lieu avec les corps solides et avec les liquides. Mais cette régularité dans la dilatation des gaz existe-t-elle encore au delà du terme d'ébullition du mercure? C'est ce que l'on ne peut affirmer, puisque l'on prend la dilatation de l'air elle-même pour terme de comparaison. On ne peut que supposer cette dilatation uniforme et rapporter les températures à celles qui sont exprimées en vertu de cette hypothèse qui, jusqu'ici, a paru la plus simple de celles que l'on peut faire pour la comparaison des températures. Sous ce rapport, l'appareil dont M. Pouillet a fait usage est un des pyromètres les plus convenables que l'on ait employés jusqu'aux limites où le réservoir de cet appareil ne se déforme pas.

Depuis les recherches précédentes, M. Silbermann (1) a proposé l'emploi d'un pyromètre à air à réservoir en platine, mais à capacité mobile, de façon à opérer à volume constant. Il l'a employé à la détermination de températures de fusion des métaux conjointement avec M. Jacquelain. Voici quelques-uns des nombres obtenus ainsi; on y a joint quelques déterminations de températures de fusion données par M. Person (2) :

---

(1) *Bulletin de la Société d'Encouragement*, p. 110; 1853.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 136.

··MPÉRATURE DE FUSION.
M. Person.
232°,7
266,8
326
321
415,3
"
"
"
"

:M. Silbermann et Jacquelain
·evés, surtout à partir de la fu-

oost (1), dans leurs recherches sur
à des températures très-élevées, se
·iètres à air à réservoir en porcelaine,
·ie constant et à pression constante, de
·allons avant et après chaque expérience,
qui reste après l'élévation de température
introduction du mercure. Cette méthode est
·ie exécution facile, mais il est indispensable
·ec de l'air complétement sec, sans quoi l'on est
· des températures trop élevées.
·egnault (2), dans ses recherches sur la dilatation des
·n outre des différentes méthodes dont il a fait usage,
proposé, pour la détermination des hautes températures,
·eux procédés différents : le premier consiste à mesurer la
lensité de la vapeur de mercure contenue dans un réservoir

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 257.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 267. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 39.

sont pas aussi élevées qu'on l'avait cru jusqu'alors. Il r
titia donc les idées que l'on s'était faites relativemen
limites que l'on peut atteindre par les moyens ph
et chimiques les plus puissants.

L'air comme les gaz sont évidemment les c
on doit supposer la dilatation la plus uniform
sure que leur température s'élève, ils s'éloig
changement d'état, ce qui n'a pas lieu avec l
et avec les liquides. Mais cette régularité d au
des gaz existe-t-elle encore au delà du tern oxyde
mercure? C'est ce que l'on ne peut affir séchant,
prend la dilatation de l'air elle-même dans l'en-
paraison. On ne peut que supposer cett plit le vase à
et rapporter les températures à cell Cependant, pour
en vertu de cette hypothèse qui, j r avec un appareil
simple de celles que l'on peut fa n'est pas facile dans
des températures. Sous ce rappor
let a fait usage est un des pyrom les dilatations et les
que l'on ait employés jusqu'au usage pour l'évaluation
cet appareil ne se déforme p es courants thermo-élec-

Depuis les recherches pr deux métaux qui ne fon-
a proposé l'emploi d'un py levée. Mon père, en 1835 (1),
tine, mais à capacité mo l'électricité par la chaleur
constant. Il l'a employé à ces de température, et pro-
de fusion des métaux dans le cas des hautes tempé-
Voici quelques-uns d uit composé de platine et de
joint quelques déter uit formé de deux fils de pla-
données par M. Per quement les mêmes.
ait très-curieux que deux fils de
aux ou de même diamètre et de
nt joints entre eux sans soudure,
ant thermo-électrique croissant

(1) *Bulletin de la S* *des Sciences*, t. I, p. 28. — BECQUEREL,
(2) *Annales de Chim* t. IV, p. 1.

npérature; il fit quelques observations
conjointement avec M. Alexan-
npareil basé sur ce dernier

lus haut, employa
rique un circuit
r un fil de platine
un canon de fusil en
e. Ce couple donnait un
e d'une boussole des sinus.
bien qu'augmentant avec la
pas régulièrement; vers 600°,
té était moins rapide qu'avant et
es lors, pour comparer les différences
points de jonction des métaux différents,
eil par comparaison avec un thermomètre
d'expériences préliminaires.
I. Regnault (2) a étudié avec beaucoup de soin
ppement des courants thermo-électriques dans un
er-platine entre 0° et 300°; il a montré que la jonc-
es deux métaux ne devait pas être faite par soudure,
s en réunissant simplement les deux métaux l'un contre
autre; néanmoins, même avec cette précaution, il n'a pas trouvé de régularité dans les indications données par les courants thermo-électriques, et, en se plaçant dans les mêmes conditions de température, il n'a pas toujours trouvé la même intensité de courant.

En somme, trois effets physiques ont servi à l'évaluation des hautes températures : les changements de volume des corps, les capacités calorifiques, les courants thermo-électriques. Quoique ces différentes méthodes s'accordent assez bien jusque vers 1000°, limite admise jusqu'ici pour le point

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. III, p. 788.
(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 240; 1847.

de fusion de l'argent, au delà elles ne donnent plus des nombres concordants.

Je ne parle pas des évaluations de température basées sur les calculs des quantités de chaleur données par la combustion, qui ne sauraient conduire à des indications précises en raison des phénomènes complexes qui peuvent se produire (1). Il est évident que l'on pourrait se servir d'un effet physique quelconque, variable avec la température, pour comparer ces mêmes températures, mais pourvu que l'on connût exactement la loi suivant laquelle il varie; tel serait, par exemple, l'écoulement d'un fluide, la vitesse du son dans un gaz placé dans un tuyau dont la température est élevée plus ou moins haut, etc. Mais comme les lois des variations de ces effets avec la température ne sont pas exactement connues, on ne peut songer dès à présent à les employer. Nous verrons plus loin que le phénomène d'irradiation peut conduire simplement au but désiré; mais, en tout cas, on doit prendre pour point de départ les évaluations données avec le pyromètre à air.

Dans ces recherches, après avoir opéré à l'aide des principales méthodes dont il vient d'être question, je me suis arrêté à l'emploi des courants thermo-électriques, car il est nécessaire de connaître à chaque instant, et cela très-rapidement, quelle est la température du corps incandescent sur lequel on opère; en outre, ce procédé a l'avantage de permettre d'étudier l'intensité lumineuse de la portion des métaux qui forment le couple thermo-électrique lui-même, en même temps que l'on évalue l'intensité du courant électrique développé, lequel peut servir à faire connaître la température. Il fallait faire choix d'un couple thermo-électrique convenable et adopter un moyen précis d'évaluer l'intensité du courant électrique produit. J'ai dû re-

(1) *Voir* le Résumé d'une leçon faite par M. DEBRAY, le 1er mars 1861, et insérée dans le Recueil des leçons faites à la Société Chimique de Paris en 1861.

noncer à l'emploi du couple fer-platine, en raison de la marche lente de ce pyromètre entre 500° et 700°, et ensuite par ce motif que le fer s'oxydant, le couple s'altère nécessairement après un certain nombre d'opérations. J'ai renoncé également à l'emploi d'un couple formé par deux fils de platine inégaux, parce que l'intensité du courant devient relativement moins grande à mesure que la température s'élève davantage, et en outre par le peu de force électromotrice du couple qui ne permet que l'usage d'un galvanomètre, et non pas d'une boussole ou d'un magnétomètre toujours plus précis. Mais les différentes conditions exigées pour un bon pyromètre thermo-électrique se trouvent remplies par un couple platine-palladium qui avait été proposé par mon père, ainsi qu'on l'a vu plus haut ; ce couple est formé par deux fils, l'un de platine, l'autre de palladium, de 2 mètres de longueur et de $0^{mm},8$ à 1 millimètre de diamètre environ, joints ensemble sans soudure par une de leurs extrémités en les pressant fortement sur 1 centimètre de longueur et en les entourant sur cette étendue à l'aide d'un fil de platine d'un petit diamètre qui les tient serrés l'un contre l'autre. Ce couple platine-palladium a une force électro-motrice peu différente d'un couple fer-platine pour une différence de température de 0° à 100° ; l'intensité du courant électrique développé est donc assez forte. En outre, cette intensité croît avec la température d'une manière assez régulière, comme on le verra plus loin, et ces deux métaux ne s'altèrent pas par l'action de la chaleur quand le couple est placé dans un tube de porcelaine ou dans une moufle. Cette dernière qualité est précieuse, car j'ai pu me servir d'un couple de ce genre pendant le cours des expériences faites à l'occasion de ce travail, c'est-à-dire pendant plusieurs mois, sans qu'il ait été altéré. Le fil de palladium seul a diminué un peu de diamètre, par suite peut-être d'une légère altération superficielle; mais lorsque je l'ai placé dans la flamme d'un bec de gaz ali-

[illegible] de l'air, la portion du fil de [illegible] est devenue rapidement [illegible] pour ce couple d'avoir recours [illegible]. On pourrait former un pyro[illegible] plus maniable en adoptant la [illegible] par M. Pouillet pour le pyromètre fer-pla[illegible] qui consisterait en un tube de platine au centre du[illegible], sans le toucher, un fil de palladium; de la [illegible] ou de l'asbeste tiendraient séparés ces deux mé[illegible]. Alors le tube et le fil pourraient être rivés par une extrémité qui servirait de couple thermo-électrique, et les deux autres extrémités seraient en rapport avec l'appareil rhéométrique. Mais les deux fils dont j'ai parlé ont pu suffire à toutes les déterminations dont il va être question dans ce travail. Quant aux points de jonction de ces fils et des conducteurs du rhéomètre, ils ont été maintenus constamment dans la glace fondante pendant la durée des observations.

Pour mesurer l'intensité du courant, j'ai fait d'abord usage de la méthode par opposition ou par compensation, dans un même circuit dont mon père a tiré un si grand parti pour la mesure des températures (1); mais la difficulté de faire varier la température entre des limites assez étendues pour ramener l'équilibre électrique dans le circuit m'a fait renoncer à ce mode d'expérimentation. J'ai préféré l'emploi du magnétomètre ou boussole dite de Weber (2), formée par un fort barreau aimanté creux, mobile au milieu d'un cadre en cuivre de galvanomètre pour amortir les oscillations; ce barreau porte un miroir, et l'observateur placé à distance, examine à l'aide d'une lunette, l'image des divisions tracées sur une règle divisée fixée à la lunette. Ce procédé, comme on le sait, donne

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXXII; 1860.
(2) Celle que j'ai employée a été construite par M. Ruhmkorf.

des déviations qui sont exactement proportionnelles aux intensités des courants électriques; si, en outre, on a soin de prendre un circuit assez long pour que la résistance à la conductibilité des parties des fils de platine et de palladium qui sont portées à la température rouge ne représentent qu'une très-petite fraction de la résistance du circuit total, on peut négliger les variations qui proviennent de l'échauffement de ces fils, et les déviations observées donnent les forces électromotrices comparées du couple thermo-électrique dans les différentes circonstances de température que l'on étudie.

J'ai de plus reconnu que, lorsque le circuit total conserve la même température et dès lors la même résistance à la conductibilité, le couple thermo-électrique donne toujours sensiblement la même intensité électrique dans les mêmes conditions de température.

J'ai fait également usage, dans quelques cas, d'un galvanomètre gradué par le procédé que j'ai décrit il y a un an (1); en rapportant les indications à celles qui seraient fournies par le magnétomètre, j'ai pu vérifier l'exactitude des résultats que l'on pourrait obtenir de cette manière. Mais je ne me suis pas arrêté à l'emploi d'un appareil de ce genre.

Pour montrer quelle est la marche du pyromètre thermo-électrique par rapport aux pyromètres fer-platine et platine-platine, j'ai rapporté dans le tableau suivant les résultats des observations faites avec les trois couples placés dans une même moufle dont on a graduellement élevé la température jusqu'au rouge blanc.

---

(1) *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. I, p. 733; 1861.

LIMITES de température entre lesquelles les observations ont été faites.	INTENSITÉ DU COURANT ÉLECTRIQUE A TEMPÉRATURE ÉGALE. (Ces résultats sont obtenus avec des rhéomètres différents.) COUPLES		
	Platine-Palladium.	Platine-Fer.	Platine-Platine.
	55,71	51,13	75,13
Fusion de l'or.	53,23	"	"
	50,01	44,35	69,62
	46,46	40,26	64,38
Fusion de l'argent.	44,20	"	"
	43,80	36,06	61,65
	39,08	31,65	55,23
	37,12	30,07	53,90
	35,18	29,02	52,70
	32,18	27,62	50,71
	30,46	27,13	49,15
693°	28,12	26,79	47,75
	26,89	26,54	47,08
	25,69	26,43	46,53
	24,80	26,08	45,43
	22,75	26,08	43,23
516°	18,87	25,54	39,63
	16,88	25,04	37,70
	14,41	23,88	34,04
	12,47	22,69	32,33
	11,24	21,59	30,97
	9,39	20,22	28,85
	8,69	19,10	27,14
250°	8,18	18,14	26,14

Dans ce tableau, les intensités ne donnent pas les rapports des forces électromotrices respectives des trois couples, car les circuits n'ont pas la même résistance à la conductibilité; mais elles indiquent, dans chaque cas, de quelle manière ces forces varient proportionnellement l'une à l'autre. On voit, par exemple, que le couple fer-platine, comme l'avait observé M. Pouillet, offre de 600° à 700° un temps d'arrêt dans sa marche, puis donne des indications qui augmentent ensuite. Le couple platine-platine, d'abord assez intense, diminue de sensibilité à mesure que la température s'élève. Le couple platine-palladium donne au contraire un courant électrique qui augmente avec assez de régularité depuis les températures les plus basses jusqu'aux températures les plus élevées.

Il est évident que, si l'intensité du courant thermo-électrique développé dans le couple platine-palladium croissait suivant une loi simple et parfaitement régulière, ce pyromètre serait le plus facile à employer et le plus exact pour l'évaluation des hautes températures. Mais, comme on va le voir, bien que l'intensité du courant augmente assez régulièrement avec la température, cependant la loi suivant laquelle a lieu cet accroissement ne peut être exprimée d'une manière simple, et il faut le graduer par comparaison avec un thermomètre à air, ou bien en se rapportant à des points fixes bien déterminés.

On a d'abord comparé la marche de ce pyromètre thermo-électrique platine-palladium avec celle de thermomètres étalons bien calibrés, dont les indications ont été rapportées à celles du thermomètre à air. Les points fixes 100° et 358°,50 (1) ont été obtenus dans la vapeur d'eau bouillante et dans celle du mercure bouillant, et même je

(1) On a adopté le nombre 358°,50 pour la température de l'ébullition du mercure par rapport au thermomètre à air, comme résultant des expériences de M. Regnault. (Voir *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXI, p. 230; 1847.)

dois dire que dans chaque série d'expériences j'avais soin de déterminer, à l'aide du magnétomètre, l'intensité du courant thermo-électrique correspondant à 100°, de façon à rapporter toutes les indications de cet appareil à celle que donne le couple placé dans la vapeur d'eau bouillante à 76 centimètres de pression. Cette précaution est nécessaire, car la résistance à la conductibilité du circuit du magnétomètre change avec la température, ainsi que l'intensité magnétique du barreau aimanté, de sorte que, suivant la température extérieure, à 100° la déviation du magnétomètre peut être différente. Il n'est pas besoin de dire que les fils doivent être renfermés dans des tubes en verre ou en porcelaine, et ne pas être en contact immédiat avec les matières en vapeur. Les points de jonction des fils de cuivre qui réunissent les extrémités du fil du magnétomètre et des fils de platine et de palladium étant placés dans des tubes en U plongés dans la glace fondante, les déviations du barreau du magnétomètre peuvent être considérées comme proportionnelles aux intensités des courants thermo-électriques développés dans le couple pour les températures marquées par les thermomètres. La *fig.* 1 de la *Pl. IV* annexée à ce Mémoire donne une indication de la disposition des fils métalliques qui composent le couple.

Il y a une dernière précaution qui doit être indiquée ici; comme les déviations du barreau aimanté ne doivent pas dépasser 3° ou 4°, on a soin de placer dans le circuit des bobines de résistance, de façon que, dans le cours d'une même expérience, ces déviations n'excèdent pas les limites des quantités que l'on peut observer directement avec la lunette du magnétomètre.

Afin de suivre les variations de température du couple platine-palladium, conjointement avec celles de l'intensité du courant thermo-électrique, on a placé deux tubes dans une petite chaudière contenant 1 litre de mercure environ et fermée par un couvercle percé de deux ouvertures: l'un

en verre, scellé par en bas, a reçu la portion réunie des fils de platine et de palladium du couple, et en même temps un thermomètre à mercure placé de manière à ce que les points de jonction des fils formant le couple fussent à la hauteur du réservoir du thermomètre; puis on a rempli le tube de sable fin pour entourer le couple et le thermomètre. L'autre tube, fixé dans le couvercle de la chaudière, et qui était en tôle, servait à diriger les vapeurs mercurielles dans la cheminée du laboratoire.

On a échauffé la chaudière au moyen d'un fourneau à gaz en ouvrant plus ou moins le robinet du gaz ; quand on a eu une température fixe au thermomètre, on l'a maintenue assez longtemps tout en agitant le mercure, pour lire l'indication du magnétomètre ainsi que celle du thermomètre. On a fait usage de quatre thermomètres : deux à échelles arbitraires (1) et deux à échelle fixe dont on a rectifié les indications.

Pour ne pas multiplier les tableaux des expériences, je ne rapporterai pas les résultats des différentes déterminations expérimentales faites entre 0° et 358°,50, mais je donnerai plus loin le résumé de ces observations pour des températures croissant de 50° en 50°.

On reconnaît, d'après les résultats de toutes ces déterminations, que l'intensité du courant électrique augmente avec la température, mais plus rapidement que cette température elle-même, puisque le rapport R de l'intensité du courant I à la température T croît à mesure que T devient plus grand. Cependant, entre 300° et 400° il y a une perturbation dans la manière dont varie ce rapport. A température égale du couple, ce rapport n'est pas le même dans chaque expérience, car l'intensité magnétique du barreau, ainsi que la conductibilité du circuit, peut changer; mais il reste le

(1) Construits par M. Fastré.

même pendant une même série de déterminations. On a rapporté, du reste, tous les résultats à la déviation donnée à la température de l'eau bouillante à $0^m,76$ de pression.

On reconnaît également que le rapport $\frac{R - R'}{T - T'}$ n'est point constant, et qu'il diminue depuis 0° jusqu'à 358°,50, de sorte qu'une formule empirique de la forme $I = AT + BT^2$, dans laquelle A et B sont deux coefficients constants, ne saurait lier la température T à l'intensité du courant I entre ces deux limites extrêmes des observations; mais si la différence de température ne dépasse pas 50°, on peut prendre la formule précédente pour représenter les résultats, et les températures calculées ne diffèrent pas de $\frac{1}{2}$ degré des températures observées. Ce point est important à signaler, car on peut interpoler des valeurs entre les résultats des expériences, et l'on a ainsi des nombres qui ne diffèrent que fort peu de ceux que donneraient les observations. C'est ainsi qu'ont été obtenues les valeurs intermédiaires entre les nombres observés dans les tables que renferme ce Mémoire, et que l'on trouve l'intensité électrique correspondante à une température donnée, quand on connaît les intensités relatives à deux températures voisines de celle-ci.

Pour les températures inférieures à 0°, on a fait usage d'une série de déterminations faites en plongeant le couple, convenablement entouré d'un tube de verre, dans une petite éprouvette contenant 20 ou 30 grammes de protoxyde d'azote liquide. Au moment où le protoxyde d'azote est entré en ébullition, la température est restée constante et a donné une déviation également constante au magnétomètre. A la suite de cette expérience, on a fait solidifier du mercure dans l'éprouvette, et l'on a attendu que le métal se liquéfiât; on a eu également une déviation fixe indiquant la température de fusion de ce métal. On a admis les nom-

bres — 87°,9 et — 38°,5 trouvés par M. Regnault à l'aide du thermomètre à air, comme indiquant les températures fixes lors de ces changements d'état (1).

La table suivante donne la marche du pyromètre platine-palladium de 50° en 50° depuis — 100° jusqu'à l'ébullition du mercure. Les températures sont évaluées en fonction du thermomètre à air; les intensités du courant électrique sont rapportées à celle que l'on trouve quand le couple thermo-électrique est à 100°.

TEMPÉRATURE T.	INTENSITÉ I du courant électrique.	RAPPORT $R = \frac{I}{T}$.	DIFFÉRENCES D. $D = \frac{R' - R}{T' - T}$.
— 100	— 79,96	0,7996	0,000388
— 50	— 40,95	0,8190	
0	″	″	0,001339
+ 50	+ 47,65	0,9529	0,000942
100	100	1,0000	0,000896
150	156,72	1,0448	0,000706
200	216,03	1,0801	0,000612
250	277,67	1,1107	0,000450
300	339,95	1,1332	—0,000226
350	392,66	1,1219	″
358,5	401,50	1,1199	

Si l'on voulait avoir l'intensité électrique relative aux températures intermédiaires, en admettant de 50° en 50° la formule $I = AT + BT^2$, on aurait pour les valeurs de A et de B :

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 325, et *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXVI, p. 525.

	VALEUR DE	
	A.	B.
De —100 à —50°....	0,8384	0,000388
De — 50 à +50.....	0,8860	0,001339
De 50 à 100	0,9058	0,000942
De 100 à 150........	0,9104	0,000896
De 150 à 200........	0,9389	0,000706
De 200 à 250........	0,9577	0,000612
De 250 à 300..... . .	0,9982	0,000450
De 300 à 350........	1,2010	—0,000226

Au moyen de ces deux tableaux, on a donc les degrés pyrométriques du couple platine-palladium par rapport aux températures centigrades.

J'ai cherché à déterminer les températures de quelques points fixes de changements d'état des corps, tels que celles de la fusion ou la volatilisation des métaux, points fixes qui, de même que la fusion de la glace, l'ébullition de l'eau ou du mercure, ont lieu à des températures constantes quand les corps sont purs.

On a opéré d'abord en plaçant le couple thermo-électrique dans du soufre, du cadmium et dans du zinc en ébullition; les deux fils formant le couple ont été placés dans de petits tubes de porcelaine environnés d'un tube en porcelaine d'un plus large diamètre, fermé par en bas, lequel plongeait dans la vapeur du corps en ébullition; afin que le déplacement de l'air contenu dans le tube ne vînt point refroidir les points de jonction des fils, on a rempli les tubes en porcelaine au moyen de sable très-fin. On a trouvé qu'une cornue en grès de la capacité de 1 litre environ, ayant une tubulure supérieure pour introduire le couple et donnant issue par la seconde tubulure latérale au corps soumis à la distillation, était très-commode pour déterminer facilement

le degré pyrométrique du changement d'état. Dans chaque cas on a distillé 300 grammes de matière, et l'on s'est arrêté quand la déviation du magnétomètre est restée constante pendant au moins 20 minutes. Les indications, comme toujours, ont été rapportées à celles de l'ébullition de l'eau prise égale à 100°. Quant aux points de fusion de l'or et de l'argent, on verra plus loin comment ils ont été obtenus. On a ainsi les résultats indiqués dans la deuxième colonne du tableau suivant :

	INTENSITÉ du courant thermo-électrique ou degré pyrométrique du couple	TEMPÉRATURE	
		fixe admise.	déduite de la table donnée plus loin.
Ébullition du protoxyde d'azote à 760^{mm}.	−70,7	−87°,9	"
Fusion du mercure.	−31,7	−38,5	"
Ébullition de l'eau à 760^{mm} de pression.	100,0	100,0	"
Ébullition du mercure à 764^{mm},42.	401,5	358,5	"
Ébullition du soufre à 767^{mm},12.	535,3	"	449,2
Ébullition du cadmium à 760^{mm}.	1060,0	"	746,3
Ébullition du zinc à 760^{mm}.	1445,0	"	932,0
Fusion de l'argent.	1504,24	"	960,0
Fusion de l'or.	1805,11	"	1092,2

Quand on opère dans la vapeur d'eau comme dans la vapeur de soufre et dans celle du mercure, il faut avoir soin que ni les vapeurs ni les liquides ne viennent toucher aux fils métalliques du pyromètre.

On a reconnu que, dans la vapeur de soufre, dans celle du zinc, comme dans celle de l'eau et du mercure, la température est restée constante du moment que l'ébullition s'est produite. Dans la vapeur de zinc, cette température est restée inférieure à celle de la fusion de l'argent quoique d'un petit nombre de degrés (28 à 30). On le prouve d'abord

par le degré pyrométrique indiqué dans le tableau, car le point de fusion de l'argent, comme on le verra plus loin, a été déterminé avec beaucoup de soin, ainsi que celui de la fusion de l'or. D'un autre côté, on a placé au fond du tube en porcelaine fermé plongeant dans la vapeur de zinc bouillant, un petit creuset de porcelaine contenant un fil d'argent pur enroulé sur lui-même et recouvert de sable. Après une demi-heure de séjour du fil dans le tube, on a retiré le creuset, et le fil n'était pas fondu; quelques spires seulement se trouvaient agglomérées les unes aux autres, ce qui montre que le métal s'était soudé par place et s'était ramolli. Ainsi, quoique le point d'ébullition du zinc soit près du point de fusion de l'argent, il ne l'atteint pas.

Lorsque le cadmium a commencé à distiller, il a donné une intensité électrique égale à 1018; elle s'est maintenue pendant quelque temps, puis a monté très-lentement jusqu'à 1060 dans l'espace d'un quart d'heure, et ensuite elle est restée à peu près fixe à ce point; pendant tout ce temps le cadmium distillait. On a attribué ce résultat à ce que le métal n'était pas pur, et l'on a porté seulement le dernier nombre dans le tableau précédent.

Quant aux températures rapportées à celles du thermomètre à air et placées dans la dernière colonne du tableau, elles sont déduites de la table qui sera donnée plus loin.

Les valeurs relatives aux points d'ébullition du cadmium et du zinc sont moins élevées que les nombres donnés par MM. H. Deville et Troost (1).

Après avoir déterminé les points d'ébullition de plusieurs liquides, j'ai cherché à évaluer les températures de fusion

(1) Depuis la rédaction de ce travail, j'ai vu que M. Regnault, dans ses recherches sur les chaleurs latentes des vapeurs (*Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XXVI, p. 527; 1862), avait déterminé la température d'ébullition du soufre sous différentes pressions, au moyen d'un thermomètre à air. Il a trouvé 447°,71 pour la pression de 763^{mm},04, ce qui donne environ 447°,3 pour 760 millimètres. Or notre évaluation a donné 449°,2

de différents métaux, et principalement de l'argent et de l'or, qui fondent à des degrés assez élevés. J'ai alors disposé l'appareil (*fig.* 1) de manière à mettre dans le tube horizontal en terre AB qui traverse le fourneau, d'un côté le couple thermo-électrique palladium-platine S; de l'autre, à l'aide d'une tige en fer L, un anneau également en fer DE, vu en coupe dans le tube et en plan à côté de ce tube. Cet anneau en fer se maintient au milieu du tube en terre et supporte trois petits crochets en platine *a* *a'* *a''*, dont la longueur a au plus $\frac{1}{3}$ du diamètre de l'anneau. A ces petits crochets se trouvent suspendus des petits fils d'argent, d'or, de platine, qui ne touchent pas à l'anneau; ils ont au plus la moitié de son diamètre, et, étant librement suspendus, ils se placent verticalement dans l'appareil. D'après cette disposition, si l'on fait mouvoir convenablement la tige L, on peut placer les points de jonction S du couple thermo-électrique très-près des fils *a* *a'* *a''*, de façon qu'à chaque instant les différents fils et le couple thermo-électrique peuvent être considérés comme étant à la même température. L'extrémité C est fermée par un disque de verre mince qui entre à frottement à l'extrémité du tube, et différents écrans FG en bois, percés d'ouvertures, sont interposés entre le fourneau et l'observateur. On peut donc, non-seulement, à l'aide d'une petite lunette, voir à quel moment les fils d'argent et d'or entrent en fusion, mais encore reconnaître, si l'on opère dans une chambre noire, à quelle limite le fil de platine suspendu ou le fil du couple S lui-même commence à devenir lumineux.

M. Chapuis a eu l'obligeance de faire préparer des fils d'or et d'argent parfaitement purs, et j'ai pu ainsi me ser-

---

pour $767^{mm},12$ de pression extérieure, ce qui donne environ $448°,2$ pour 760 millimètres. Il n'y a donc environ que 1° de différence de température entre cette détermination et celle de M. Regnault; cette concordance remarquable indique l'exactitude du pyromètre thermo-électrique platine-palladium.

vir des mêmes métaux pendant le cours de ces recherches. L'analyse a constaté du reste la pureté des fils soumis aux expériences. On n'a pu opérer, comme on peut le concevoir, que par élévation de température, ce qui est assez difficile, vu la rapidité avec laquelle le fourneau s'échauffe; cependant, en modérant le feu quand on est arrivé près des points de fusion des métaux, on a pu reconnaître assez exactement quelle est l'intensité du courant mesuré au magnétomètre à l'instant de leur fusion.

Quand les fils fondent, c'est par l'extrémité libre que la fusion se produit d'abord. Il y a une expérience qui a présenté cette circonstance curieuse que le fil d'or avait déjà fondu à moitié lorsque le fourneau a eu un temps d'arrêt dans l'accroissement de sa température; le magnétomètre est resté stationnaire pendant cinq minutes et le fil d'or est resté à moitié fondu. La température ayant augmenté, la fusion a continué. Cette expérience a été faite le 6 juin 1861. En voici les résultats :

DÉVIATION observée dans le magnétomètre.	OBSERVATIONS.
divisions 237.......	Le fil d'argent commence à fondre à son extrémité libre.
238.......	Tout le fil est fondu.
284......	Une petite sphère d'or fondu se forme à l'extrémité libre du fil d'or.
284,5.....	Le fil est à moitié fondu.
La déviation revient à 284......	La fusion du fil d'or s'arrête, et pendant cinq minutes la petite boule d'or fondue reste au bout de la portion de fil non fondue.
285.......	Tout le fil d'or est fondu.

Si l'on cherche, comme il sera dit plus loin, à quelles limites de température correspond l'intervalle de 284 à 285 entre lequel l'effet précédent s'est produit, on voit qu'il

correspond à 2° $\frac{1}{2}$. Comme on peut toujours répondre de l'intensité du courant à une division près du magnétomètre, il en résulte que la limite de l'erreur que l'on commet dans ce procédé pyrométrique n'est pas supérieure à 2° ou 3°.

Cependant, d'une manière absolue, les températures de fusion des métaux précédents peuvent être en erreur d'une petite quantité; car on n'observe que le moment où le fil est en train de fondre, de sorte que la température du point de fusion peut être dépassée à cet instant.

On a fait plusieurs déterminations des points de fusion de l'or et de l'argent; elles ont donné des nombres à peu près semblables aux précédents. En voici l'indication :

DATE des expériences.	DÉVIATION du magnétomètre au moment de la fusion		RAPPORT des intensités de l'or à l'argent.	DÉVIATION du magnétomètre au moment de la fusion du cuivre rouge.
	de l'argent.	de l'or.		
6 juin 1861..........	237,0	284,5	1,200	"
16 janvier 1862.......	249,0	298,0	1,195	"
24 janvier 1862..	255,0	307,0	1,204	360
28 janvier 1862.......	266,0	319,5	1,201	"

En rapportant ces nombres à la déviation donnée par le couple placé dans l'eau bouillante et prise égale à 100, on a pour l'argent et pour l'or des nombres sensiblement égaux à 1504,24 et 1805,11. Du reste, on les trouvera dans le tableau suivant, joints à l'intensité du courant produit au moment de la fusion des métaux usuels, mais sur la pureté desquels on n'est pas certain, ce qui n'a pas lieu pour l'or et l'argent qui ont servi de termes de comparaison dans les expériences d'émission lumineuse.

On peut remarquer que les intensités électriques relatives à la fusion de l'argent ont augmenté entre la première

et la dernière observation ; mais comme les rapports entre les nombres relatifs aux points de fusion des métaux restent les mêmes, ainsi qu'entre celui qui exprime le point d'ébullition de l'eau, on doit plutôt rapporter le changement observé aux variations de température du circuit, ainsi qu'aux changements dans l'intensité magnétique du barreau du magnétomètre, qu'à un changement dans la force électromotrice du couple thermo-électrique.

Pour opérer avec les métaux autres que l'argent et l'or, le couple platine-palladium a été introduit dans un petit tube de verre ou de porcelaine, suivant la température de fusion, et placé au centre d'une masse de métal fondue avec lenteur; on a maintenu des morceaux solides au milieu de la masse en fusion pour que la température restât la même, et quand elle s'est ainsi maintenue fixe, on a déterminé l'intensité du courant. Les températures ont été calculées d'après la table qui sera donnée plus loin.

	INTENSITÉ du courant thermo-électrique, ou degré du pyromètre thermo-électrique.	TEMPÉRATURE centigrade.
Ébullition de l'eau à 760mm	100	100
Fusion de l'étain du commerce.......	237,50	217,6
Fusion du bismuth.	287,00	257,5
Fusion du plomb....................	351,25	310,8
Fusion du cadmium..................	356,50	315,8
Fusion du zinc.	455,00	395,6
Fusion de l'antimoine..............	778,10	595,4
Fusion de l'argent.................	1504,24	960,0
Fusion de l'or.....................	1805,11	1092,2
Fusion du cuivre rouge (cuivre rouge en gros fil).	2123,62	1224,5

Les valeurs indiquées ici sont en général inférieures à es qui avaient été trouvées antérieurement par d'autres

observateurs; je ne sais si la cause en est dans l'impureté des métaux, à l'exception de l'or et de l'argent, ou bien dans le mode employé pour plonger le couple dans les bains en fusion.

On peut remarquer que le gros fil de cuivre rouge avec lequel on a opéré a donné une température de fusion plus élevée que celle de l'or, bien que dans tous les ouvrages cette température soit indiquée comme intermédiaire entre celle de l'argent et celle de l'or, et soit placée à peu près au milieu de l'intervalle compris entre les deux températures, ce qui correspondrait d'après notre échelle à 1026. Mais n'ayant fait qu'une seule évaluation avec ce métal, je ne garantis pas que la valeur indiquée s'applique au cuivre rouge pur, car il faudrait que l'évaluation de la température de fusion fût reprise avec différents échantillons. Cette valeur de 1224°,5 s'applique donc au cylindre en cuivre rouge, placé au milieu de l'appareil, et qui a éprouvé la fusion dans l'expérience du 24 janvier 1862.

J'ai comparé ensuite les indications du couple platine-palladium avec celles du pyromètre à air, en adoptant la disposition proposée par M. Pouillet dans le Mémoire cité plus haut, et j'ai pu me servir d'un de ses appareils qui se trouvent dans les galeries du Conservatoire impérial des Arts et Métiers. Celui dont j'ai spécialement fait usage se compose d'un réservoir en platine à parois épaisses (il pèse 537 grammes) de forme cylindro-sphérique, ayant 5 centimètres de longueur sur 4 de diamètre, joint par un tube en platine de 22 centimètres de longueur à un tube d'argent qui, au moyen d'une vis, s'adapte à un appareil manométrique donnant la pression du gaz intérieur. Les tubes de platine et d'argent ont d'ailleurs un diamètre assez petit. L'appareil manométrique était formé de deux tubes réunis à la base par une garniture en fer formant tube en U, de manière à pouvoir recevoir du mercure à l'intérieur. Ces tubes étaient entourés d'un manchon en verre

plein d'eau, de manière à maintenir l'air et le mercure dans leur intérieur à une température déterminée. Au moyen de traits tracés sur le tube à air et d'une lunette extérieure, on a pu faire varier la pression de l'air dans le pyromètre et dans le tube qui s'y trouve réuni, de façon à maintenir le volume constant, du moins dans le tube de verre, car l'enveloppe de platine se dilate par la chaleur.

Il est important, comme on le verra plus loin, d'opérer avec de l'air parfaitement sec; pour cela, la partie du tube manométrique à air qui communiquait au réservoir en platine du pyromètre, mais dans la région maintenue à une température constante au moyen de l'eau ambiante, contenait des fragments de chlorure de calcium fondu suspendus au moyen de fils de platine faisant ressort à l'intérieur contre le tube. La vapeur qui pouvait rester encore dans l'air confiné a pu dès lors être absorbée au bout de quelques jours, et, le chlorure de calcium restant à la même température qui était celle de l'eau ambiante, les changements dans le volume de l'air sec ont pu seuls faire varier la pression du manomètre.

Le réservoir en platine du pyromètre a été introduit dans le tube en terre AB (*Pl. IV, fig.* 1) de 5 centimètres de diamètre intérieur, qui traversait un fourneau MN. Il était placé au milieu du tube de terre, et le tube de platine fixé à ce réservoir passait par une ouverture C pratiquée à un bouchon en terre fixé à l'extrémité antérieure du tube AB, puis au travers d'un écran en bois FG servant à séparer le fourneau de l'appareil manométrique.

De l'autre côté du fourneau le tube AB était fermé en A par un bouchon en terre luté à l'entour avec de l'argile; mais les deux fils en platine et en palladium *p*, *q* du couple thermo-électrique, entourés de petits tubes en porcelaine, afin de ne pas se toucher, venaient en S en contact avec le réservoir du thermomètre à air, de sorte que lorsque la température ne variait pas pendant 15 à 20 mi-

nutes dans le tube AB, on pouvait considérer les points de jonction S et le réservoir du thermomètre à air comme étant à la même température.

Le fourneau était alimenté au moyen de charbon de bois d'abord, puis de charbon provenant des résidus de cornue à gaz, comme l'a indiqué M. H. Deville; ce combustible, en outre d'une grande régularité dans sa marche, donne des températures pouvant aller jusqu'à 1300° ou 1400° dans un fourneau ordinaire dont le tirage est suffisant. Il est nécessaire, pour avoir le maximum d'effet, que la grille du fourneau soit placée en GH, à 10 ou 12 centimètres au-dessous du tube en terre AB. Lorsqu'au moyen de registres on règle la rentrée de l'air à la base et à la sortie, on peut maintenir la température à peu près constante depuis 150° ou 200° en mettant peu de charbon, jusqu'à la fusion de l'or, et l'on reconnaît cette constance à la fixité de position du barreau aimanté du magnétomètre, et à celle du mercure dans le manomètre en relation avec le pyromètre; on n'arrive à ce résultat qu'avec du temps, mais dans l'intervalle de plusieurs heures on peut facilement prendre 7 ou 8 points fixes. Du reste, dans l'intervalle de 0° à 300°, on a pu se convaincre que les indications du pyromètre thermo-électrique gradué comme on l'a dit plus haut étaient les mêmes que celles d'un thermomètre étalon à mercure placé à côté du réservoir en platine.

Pour comparer les effets observés et en déduire les températures données par le pyromètre à air, on a adopté la marche suivante : on a exprimé que la masse de gaz renfermé dans l'appareil est une quantité constante dans une même série d'expériences. Soit V la capacité du réservoir en platine à 0°; V′ celle du tube en verre, depuis l'orifice du petit tube en argent du manomètre jusqu'à la surface du mercure, et *m* la capacité intérieure de ces tubes depuis le réservoir V jusqu'à V′; soit T la température du réservoir en platine, *t* celle de l'eau du bain qui entoure le mano-

mètre, et θ la température moyenne des tubes en platine et en argent qui séparent les volumes V et V'. Soit encore α le coefficient de dilatation de l'air ou 0,003667; K, K' ceux du platine entre 0° et 300°, ainsi que celui du verre entre 0° et 20°; K'' celui du tube mixte argent et platine.

Si l'on désigne par H la pression barométrique au moment de l'expérience, et par h la hauteur de la colonne de mercure soulevée au-dessus du niveau dans le manomètre, H et h étant ramenés à 0° par correction de la dilatation du mercure, la pression du gaz intérieur sera $H+h$. Il est évident que si C désigne une quantité constante, et 760 la pression normale à 0°, on aura :

$$\left[\frac{V(1+KT)}{1+\alpha t}+\frac{V'(1+K't)}{1+\alpha t}+\frac{m(1+K''\theta)}{1+\alpha\theta}\right]\frac{H+h}{760}=C.$$

Dans une première série d'expériences, le volume V à 0° étant $59^{cc},1002$, celui du tube de verre $V'=98^{cc},0728$, le volume du tube m qui servait à réunir le réservoir au tube de verre était de $1^{cc},1561$. On voit qu'on ne peut négliger la dilatation de cette masse d'air m. Comme ce tube est à une extrémité à la température T et à l'autre à t, on a admis que sur toute la longueur il était à une température $\theta=\frac{T+t}{2}$. Quant aux coefficients de dilatation, on a pris pour K celui du platine 0,0000276 donné par Dulong et Petit entre 0° et 300°; pour K' celui du verre 0,0000250 et pour K'' le nombre 0,0000490 qui est égal à $\frac{2A+K}{3}$, le tube étant formé d'argent pour les $\frac{2}{3}$ de sa longueur et de platine pour $\frac{1}{3}$, A étant le coefficient de dilatation de l'argent. En réalité le platine se dilate un peu plus qu'on ne le suppose; mais comme son coefficient de dilatation K est très-petit par rapport à α, l'erreur que l'on commet en supposant K constant est très-petite.

En effet, d'après Dulong et Petit, les coefficients de dilatation cubique du platine sont :

Entre 0 et 100, par degré moyen de température........................... 0,000026526

Entre 0 et 300, par degré moyen de température........................... 0,000027548

Si l'on suppose qu'un accroissement analogue se continue au delà jusque vers 1000°, le coefficient moyen deviendrait......... 0,000031125

et la différence entre ce dernier nombre et 0,000027548 est 0,0000003577. En multipliant cette différence par 1000, on trouve 0,003577, c'est-à-dire que, pour une température de 1000°, l'erreur que l'on commet en supposant la dilatation du vase en platine constante équivaut à peine à l'erreur que l'on commettrait si l'air intérieur se dilatait pour 1° de température. Les erreurs d'observation sont plus grandes que celles-ci, en supposant même que le platine se dilate plus qu'on ne l'a supposé.

On a opéré dans les expériences dont les résultats suivent, en agissant par augmentation de pression et en ramenant la surface de séparation de la colonne de mercure dans le tube manométrique à être tangente à un même trait tracé sur ce tube. Les indications du magnétomètre sont, comme toujours, rapportées à celles données dans la vapeur d'eau bouillante et prise égale à 100; ce sont les indications désignées dans les tableaux sous le nom d'indications normales.

DATE des observations.	DEGRÉ pyrométrique, ou indication normale du magnétomètre.	TEMPÉRATURE T déduite du degré pyrométrique.	PRESSION du gaz confiné à 0°, (H + h).	TEMPÉRATURE t de l'eau environnant les tubes manométriques.	VALEUR du coefficient c.
			mm		
19 février 1862.	13,0	14,1	737,50	13,0	146,477
	202,0	187,8	894,29	13,2	152,415
	381,3	339,2	977,80	14,2	154,328
	587,0	"	1033,58	14,5	"
	943,9	"	1086,30	16,5	"
	1162,2	"	1101,05	15,8	"
	1512,7	"	1116,69	16,9	"
22 février.	13,75	14,95	737,39	14,0	145,975
	117,5	116,0	844,16	14,5	150,551
	198,8	185,8	887,49	15,5	150,564
	360,0	319,1	943,28	16,0	149,848
	915,0	"	1025,77	16,5	"
	1376,5	"	1064,62	17,0	"
	1477,0	"	1073,81	17,5	"
25 février.	13,4	14,6	733,56	13,0	145,768
	212,5	197,0	872,47	13,0	147,972
	200,0	186,5	869,07	13,1	148,311
	312,2	276,9	906,89	13,5	147,625
	305,5	271,7	906,59	13,5	147,852
	353,0	312,5	929,32	14,0	148,807
	735,2	"	989,47	14,5	"
	1088,2	"	1026,46	14,9	"
	1470,6	"	1050,50	15,0	"
	1568,2	"	1055,56	15,4	"
26 février.	15,2	16,7	737,47	13,5	145,828
	390,0	347,5	913,13	13,9	144,343
	1503,0	"	1036,40	14,0	"
	1647,1	0	1043,59	14,0	"
28 février.	12,75	13,9	731,10	12,8	145,314
	330,0	292,1	903,71	13,5	146,087
	1505,8	"	1033,33	14,0	"
1er mars.	14,75	16,2	732,08	12,7	145,225
	Etuve à eau à 100°.	100	807,16	13,9	146,142

Ce tableau renferme les séries d'observations faites dans l'intervalle de dix jours avec le même air confiné, et la boule de platine, qui avait été chauffée préalablement au rouge avant la première observation, a été portée six fois à la température rouge au delà de la fusion de l'argent. Ainsi, comme le refroidissement était très-lent, l'air a donc été maintenu en totalité au moins pendant trente-six heures au rouge dans le réservoir du pyromètre. On voit que l'appareil tenait bien la pression puisque, à la température ordinaire, chaque jour la force élastique du gaz intérieur, plus faible que la pression atmosphérique, était sensiblement la même. On reconnaît qu'au commencement de l'expérience le platine, quand on le chauffe, émet une matière gazeuse, ainsi que M. Pouillet l'avait observé dans ses recherches pyrométriques, puisque la valeur du coefficient C n'a pas été la même entre 0° et 350°; dans la première série d'expériences, C a varié de 146 à 154. Mais, trois jours après, la variation a été moitié moindre; six jours après, elle a été de 145,7 à 148, et ensuite la valeur de C est restée à peu près la même à la température ordinaire et à 300°, ou du moins les différences observées ont été de l'ordre de celles que peuvent donner les erreurs d'observation.

Cet effet provient donc probablement d'une petite quantité d'eau fixée sur le platine, qui avait été imparfaitement desséché, eau qui se vaporise quand la température s'élève, et qui ne peut être absorbée immédiatement par les fragments de chlorure de calcium, en raison de l'interposition du tube de platine entre le réservoir échauffé et l'appareil manométrique en verre, puisque cet effet diminue peu à peu quand on opère toujours sur le même air confiné et finit par se détruire. Du reste, les recherches faites par M. Regnault en opérant avec des thermomètres à air contenant à l'intérieur des lames de platine, ont montré que les gaz complétement desséchés ne sont pas condensés par ce

métal, et que la dilatation de l'air a lieu comme avec un thermomètre à air à enveloppe en verre.

D'après les résultats précédents, si l'on cherche quelle est la température à l'instant de la fusion de l'argent, fusion qui a lieu pour l'intensité 1504,24 du pyromètre thermo-électrique, on trouve :

Observations du	25	février..........	917°,0
» du	26	»	953°,5
» du	28	»	961°,2

Or, le 25 février on avait encore pour C un nombre variable, tandis que le 26 et le 28 la valeur de ce coefficient était à peu près la même qu'à la température ordinaire. On voit que le nombre qui représente la température de fusion de l'argent et que l'on déduit du calcul dans la supposition d'une dilatation uniforme de l'air, augmente un peu à mesure que la marche du pyromètre est plus régulière et que le temps pendant lequel l'air est confiné est plus grand.

On pouvait craindre que le volume V′ du tube en verre communiquant au réservoir en platine étant assez grand (98 centimètres cubes environ) par rapport à celui de ce réservoir, qui n'était que de 59 centimètres cubes, la masse d'air qui se trouve dans ce dernier dans les hautes températures, n'étant qu'une fraction assez petite du volume total, ne permette pas de déterminer les températures avec assez d'exactitude à l'aide des pressions observées directement par expérience. J'ai pensé alors à substituer à ce tube de verre un autre tube d'un très-petit diamètre (2 millimètres), tube parfaitement calibré et divisé, et à agir en même temps en laissant varier le volume du gaz échauffé ainsi que sa pression. La même disposition expérimentale a été suivie, et la même formule a pu être appliquée; seulement, comme les pressions ont varié dans des limites beaucoup plus étendues, on a pris le gaz au commencement de

l'expérience à une faible pression de 300 millimètres de mercure, et vers 1100° cette pression se trouvait presque quadruplée.

Par ce moyen, le volume du réservoir en platine étant toujours de 59^{cc}, 1002 à 0°, celui du tube métallique réunissant le réservoir au tube de verre était encore de 1^{cc}, 1561, et celui du tube de verre variait de 0 à 1^{c},8 au plus et dépendait de la marche du mercure intérieur.

Après avoir introduit de l'air sec dans le réservoir en platine, on a mis en haut du tube, dans une petite chambre réservée pour cela, un fragment de chlorure de calcium fondu, afin d'enlever toute trace d'humidité qui aurait pu rester adhérente aux parois du platine, et pour maintenir l'air intérieur complétement desséché; dans la série d'expériences qui va suivre, ce chlorure a été renouvelé à deux reprises différentes. Il n'est pas besoin de dire que, dans chaque cas, la colonne de mercure faisant pression était ramenée à 0°, et que, pour cette pression, l'on faisait la correction due à l'action capillaire des tubes de verre sur le mercure. On a eu ainsi :

[illegible].2	"
[illegible].2	"
[illegible].4	"
14,0	22,6963
14.5	23,7558
14.8	23,6284
15.0	"
15,[illegible]	"
[illegible]	"
14.0	"
[illegible]	23,7126
[illegible]	23,8622
[illegible]	23,[illegible]635
[illegible]	23,6499
[illegible]	23,8154
[illegible]	
[illegible].6	
[illegible]	22,9592
[illegible]	22.2254
[illegible]8	"
[illegible]	"
[illegible].3	"
[illegible]	"
[illegible]	"
[illegible].6	
[illegible]	
[illegible]	
[illegible]	
[illegible].2	22,2495
[illegible]	22.323[illegible]
[illegible]	22.5382
[illegible]	22,2463
[illegible]	
[illegible]	
[illegible]	20,[illegible]067
[illegible]	20,0229
[illegible]	19.9164
[illegible]	"
[illegible]	"
[illegible]	"
[illegible]	"

On reconnaît que, pendant la durée de cette expérience, dont la seconde partie a été de dix-huit jours, l'appareil a parfaitement gardé le gaz intérieur, puisque chaque jour la pression de ce gaz était peu différente et même toujours de moins en moins forte.

Après la première série expérimentale, on a placé un nouveau fragment de chlorure de calcium, afin de mieux dessécher l'air à l'intérieur. On voit qu'à partir du 21 mars la valeur du coefficient C a peu varié entre 0° et 360°, et qu'il a été facile d'en conclure chaque fois la température de la fusion de l'argent, c'est-à-dire la température correspondant à une intensité électrique 1504,24. Pour passer des nombres observés pour l'intensité I, peu différente de 1504,24, à la valeur correspondante à cette dernière, on s'est appuyé sur ce résultat, qu'entre des limites de température assez rapprochées et au delà de 500°, en nommant I l'intensité du courant déterminé à l'aide du magnétomètre, et T la température correspondante, l'expression

$$3\log T - 2\log I$$

varie peu.

Quand la différence de température est plus grande, on peut considérer l'expression

$$3\log T - 2\log I = A - \frac{B}{T},$$

dans laquelle A et B sont deux constantes, comme exprimant sensiblement les températures.

On voit, d'après ce tableau, que la température de fusion de l'argent a augmenté et est devenue à peu près constante quand le gaz intérieur a été desséché; ainsi l'on a eu d'abord près de 900°, puis 927°, et ensuite un nombre compris entre 950° et 960°, peu différent par conséquent de celui qui avait été déduit de la première série de déterminations.

Cependant il faut remarquer que le produit C a diminué

depuis le premier jour jusqu'au dernier, bien qu'il y ait lieu de supposer que l'air intérieur ait été parfaitement desséché. Comment rendre compte de cet effet? Les deux gaz se combinent-ils entre eux sous l'influence du platine incandescent? ou bien un peu d'oxygène disparaît-il en se combinant au mercure du manomètre? Cette dernière supposition est la plus probable.

Cette diminution dans le volume de l'air confiné, quoique très-faible, peut faire craindre qu'ayant lieu dans le cours d'une même expérience, les dilatations paraissent un peu moindres qu'elles ne le sont réellement et ne donnent, pour les températures élevées, un nombre moindre que celui qui exprime la température au moment de l'observation. Pour vérifier quelle pourrait être l'influence de cette cause d'erreur, il serait nécessaire d'opérer avec le gaz hydrogène ou de substituer aux réservoirs en platine des réservoirs en porcelaine. C'est ce que j'ai tenté de faire, mais je n'ai pu parvenir à faire construire des réservoirs en porcelaine qui fussent joints à des tubes de même substance à diamètre suffisamment petit pour permettre de faire des déterminations expérimentales analogues aux précédentes. J'ai donc dû renoncer, quant à présent, à en faire usage et m'en tenir aux résultats obtenus avec les enveloppes en platine, les différences dues à la cause d'erreur que je viens de signaler devant être, en tout cas, assez faibles.

Le nombre qui, d'après les résultats précédents, représenterait la fusion de l'argent, serait compris entre 950° et 960°; mais, en raison des résultats obtenus dans la première série d'expériences, et de ce que le platine se dilate un peu plus qu'on ne l'a supposé, comme on l'a dit plus haut, j'ai admis la température de 960° comme donnant celle de la fusion des sels d'argent qui ont servi aux expériences et correspondant à l'intensité thermo-électrique 1504,24, et en tout cas cette valeur n'est pas trop basse et ne peut être que trop élevée de 4° à 5°.

D'après cette supposition, en cherchant quelles sont les températures qui correspondent à des indications intermédiaires entre les intensités du courant thermo-électrique 600 et 2000, on trouve que ces températures diffèrent peu, tantôt en plus, tantôt en moins, des nombres qui seraient calculés par l'expression

$$3\log T - 2\log I = 2,6732675 - \frac{77,85}{T}.$$

Ainsi, par exemple, dans l'expérience du 29 mars, on a :

INTENSITÉ thermo-électrique.	TEMPÉRATURE déduite de la dilatation de l'air.	TEMPÉRATURE calculée.
537,00	451,3	450,3
754,12	584,7	581,8
1126,47	782,7	780,3
1335,30	875,6	881,8
1504,24	960,0	960,0
1770,60	1068,5	1077,5
1947,00	1147,5	1152,0
1976,50	1165,1	1164,4

On a donc pu, d'après les moyennes de toutes les observations, en y réunissant les nombres obtenus entre 100° et 360°, et en supposant que l'expression qui règle les changements dans l'intensité électrique entre 1000° et 1175° se continue encore au delà, calculer le tableau suivant, qui donne les températures de 25° en 25°, depuis 0° jusqu'à 1450°. Quand on voudra obtenir les températures intermédiaires, il suffira de supposer que, dans l'intervalle de 25° qui les sépare, l'accroissement de température est proportionnel à l'accroissement de l'intensité du courant.

TEMPÉRATURE centigrade.	INTENSITÉ du courant thermo-électrique.	TEMPÉRATURE centigrade.	INTENSITÉ du courant thermo-électrique.	TEMPÉRATURE centigrade.	INTENSITÉ du courant thermo-électrique.
0°	0	500°	616,12	1000°	1593,28
25	22,99	525	657,28	1025	1649,79
50	47,65	550	699,33	1050	1706,95
75	73,23	575	742,26	1075	1764,77
100	100,00	600	786,08	1100	1823,23
125	127,80	625	830,74	1125	1882,33
150	156,72	650	876,16	1150	1942,05
175	185,93	675	922,55	1175	2002,63
200	216,03	700	969,65	1200	2063,36
225	246,47	725	1017,57	1225	2124,94
250	277,67	750	1066,25	1250	2187,12
275	308,53	775	1115,70	1275	2249,89
300	339,95	800	1165,90	1300	2313,26
325	366,15	825	1216,83	1325	2377,21
350	392,66	850	1268,52	1350	2441,75
375	426,60	875	1320,88	1375	2506,85
400	461,07	900	1373,98	1400	2572,64
425	498,35	925	1426,67	1425	2638,80
450	536,57	950	1482,26	1450	2705,60
475	575,91	975	1537,43	"	"

Ces évaluations en degrés ordinaires sont dépendantes de la comparaison entre les effets thermo-électriques dus aux différences de température entre les points de jonction du circuit mixte platine-palladium et les indications du thermomètre à air; il est possible qu'en reprenant de nouveau cette comparaison l'on trouve quelques légères différences, mais comme dans les paragraphes suivants les déterminations expérimentales qui servent de bases aux observations sont faites au moyen du couple thermo-électrique, s'il était nécessaire d'introduire des corrections dans les valeurs qui expriment les températures en degrés centigrades, on pourrait le faire avec facilité.

§ II. — *Intensité de la lumière émise par l'incandescence des corps solides opaques placés dans une enceinte dont tous les points sont à la même température.*

Il y a plusieurs années, MM. de la Provostaye et Desains (1) ont publié une Note dans laquelle ils ont indiqué de quelle manière ils ont cherché à déterminer les pouvoirs émissifs pour la lumière des corps portés à l'incandescence; ils se sont servis, pour cette détermination, de petites lames d'or et de platine recouvertes de diverses substances et échauffées par un courant électrique. Afin de comparer les intensités lumineuses des différents points d'une même lame, ils ont eu recours à la polarisation de la lumière et ont regardé une partie de la surface lumineuse au travers d'un prisme de Nicol, puis d'un prisme biréfringent, de façon à n'avoir qu'une image, l'image ordinaire, et à la rendre égale en intensité, par le mouvement de rotation du prisme biréfringent, à l'image extraordinaire d'une autre portion de la lame incandescente.

Aucune détermination numérique n'accompagne cette Note, mais, d'après MM. de la Provostaye et Desains, en opérant ainsi on trouve que, dans des circonstances d'échauffement identiques, des surfaces de nature différente envoient des quantités de lumière qui peuvent être inégales.

Il est possible que les différents points des lames métalliques parcourues ainsi par le courant électrique, et recouvertes de substances différentes placées dans l'air, se refroidissent inégalement vite et ne soient pas au même instant à la même température. C'est par ce motif que diverses matières échauffées ainsi ont paru devenir visibles à partir de limites différentes de température, tandis qu'au con-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, p. 997; 1854.

traire, d'après les expériences qui vont être citées plus loin, les corps solides qui ont été soumis à l'expérience ont commencé à devenir lumineux à partir du même degré thermométrique. D'un autre côté, il aurait été préférable, dans les expériences précédentes, de comparer l'intensité de la lumière émise par une surface incandescente à l'intensité d'une lumière fixe, et non pas à celle d'une autre portion de la même surface.

L'appareil représenté *fig.* 1, employé précédemment, et qui permet de placer les corps dans le tube de terre horizontal fixé au travers d'un fourneau, me paraît au contraire donner le moyen d'étudier la lumière émise par ces corps quand ils sont soumis à l'action de la chaleur.

D'après la disposition de cet appareil, les corps dont on étudie le rayonnement sont placés au milieu d'une enceinte portée à une température plus ou moins élevée, et qui est à peu près constante au moment où l'on fait l'observation. A cet instant, on peut admettre que l'enceinte et le corps sont à la même température. Quelle est alors l'influence des parois lumineuses par incandescence de l'enceinte sur l'intensité de la lumière émise par le corps? Si l'on assimile les effets produits dans ce cas aux effets calorifiques observés dans une enceinte qui a tous ses points à la même température, comme le corps reçoit à chaque instant la même somme d'action que celle qu'il perd par voie de rayonnement, l'intensité lumineuse du corps doit être la même que si l'enceinte n'existait pas et que si le corps, étant isolé, était maintenu par une cause quelconque à une température constante et égale à celle de cette enceinte.

Il était nécessaire de vérifier par expérience s'il en est réellement ainsi : c'est ce qui a été fait (*voir* p. 103) en prenant pour source lumineuse les points de jonction des fils de platine et de palladium formant le couple thermo-électrique, en déterminant à chaque instant la température de ces points incandescents au moyen de l'intensité du cou-

ique, et en plaçant ceux-ci successivement
re échauffé, et dans la flamme d'un bec
mélangé d'air, flamme très-peu lumi-
lus loin que, pour les mêmes déviations,
la même intensité dans les deux cas, ou
ences, si elles existent, ne sont pas ap-
rd aux erreurs que peuvent présenter les
mêmes. Ainsi la lumière émise par l'en-
t pas dans l'intensité de la lumière émise
on étudie l'irradiation, lorsque l'enceinte
t à la même température. On verra aussi
n raison de ce fait, des corps de même pou-
de forme différente sont lumineux de la
. Du reste, dans cette circonstance, le tube
orme l'enceinte a sensiblement le même pou-
que le platine, la chaux, la magnésie et le char-
n a étudié l'irradiation.

s maintenant comment on a disposé l'appareil
er les effets de l'irradiation. Pour étudier les
ture différente, on a placé ces corps au milieu
terre AB (*fig.* 1), de façon qu'ils ne se touchent
ls aient entre eux un intervalle tel, que leur image
e vue isolément avec le photomètre qui sera décrit
On a aussi placé à côté d'eux les points de jonction
e thermo-électrique. Afin d'éviter le refroidisse-
s corps placés au milieu du tube, l'extrémité A
mée avec de la terre, et en même temps la longueur
t telle, que, A restant obscur, l'observateur, en re-
it dans l'axe du tube, pouvait voir les objets lumi-
placés en *a* ou S projetés sur un fond obscur A. Cette
ition est indispensable pour la comparaison des effets
ineux des corps incandescents. L'extrémité B était fer-
e avec une lame de verre très-mince taillée circulaire-
ent et entrant à frottement à l'extrémité B du tube de
erre. Dans cette position, cette lame se conserve intacte,

tandis que lorsque ses bords dépassent les bords des parois du tube, elle se brise. Cette plaque de verre permet donc de faire aisément les observations en évitant le refroidissement des corps lumineux par irradiation. Dans plusieurs expériences, on a placé dans le tube AB, qui avait 5 centimètres de diamètre extérieur, un second tube en terre ou en porcelaine de 15 à 20 millimètres; on peut alors opérer sans mettre en B de petites lames de verre. Un second écran FG, qui est une simple planche percée en O, placée à 30 ou 40 centimètres du fourneau, isole l'observateur du fourneau et l'empêche d'être incommodé par le rayonnement qui en émane.

La limite relative à la température à laquelle les corps solides commencent à devenir lumineux quand on se trouve dans l'obscurité est très-difficile à apprécier. Si l'on opère par élévation de température, les bords du tube en terre placés dans le fourneau rougissent avant les fils intérieurs dont on observe l'irradiation, et qui forment l'extrémité du couple thermo-électrique lui-même; mais une portion de la lumière émise se réfléchissant par diffusion sur les fils, ces derniers ne sont pas vus alors en vertu de leur action propre. Si l'on opère, au contraire, lorsque le fourneau est en voie de refroidissement, l'inverse a lieu, et l'on peut plus facilement saisir le décroissement de lumière; mais il est à peu près impossible de saisir le moment précis où cesse le pouvoir qu'a le corps d'émettre des rayons lumineux: tout ce que l'on peut dire, c'est que, si l'on se trouve dans l'obscurité profonde, à 510°, la lumière émise est excessivement faible; à 488° ou 490° on saisit encore des traces de lumière dont l'intensité est excessivement faible, mais que l'on peut distinguer, et à 460° il n'y a plus aucun effet. On peut donc, sans erreur bien grande, prendre un terme compris entre 480° et 490° pour celui où les corps solides commencent à émettre quelque trace de lumière dans l'obscurité par l'action de la chaleur, ou bien en nombre rond

celui de 500°, qui a été admis généralement jusqu'ici pour la limite où les substances commencent à devenir visibles dans une enceinte faiblement éclairée, de façon que tout observateur puisse commencer à percevoir nettement les rayons lumineux émis, quoique encore très-sombres.

Ce qui précède suppose que les différents corps solides commencent à devenir lumineux par incandescence, à partir de la même limite; mais en est-il réellement ainsi? Des opinions diverses ont été émises sur ce point (1), et il est bien difficile de répondre à cette question, car, d'après ce que l'on vient de dire, on ne peut indiquer le moment précis où un corps placé au milieu d'une enceinte échauffée graduellement paraît devenir lumineux: cependant, bien que je me propose d'étudier de nouveau ce sujet, j'ai admis que les corps commencent à émettre de la lumière à partir de la même limite de température, quoique avec une intensité différente, en me fondant sur ce fait que, du moment que l'on peut apercevoir le fil de platine situé au milieu du tube de terre, on voit également le charbon, l'asbeste, l'or, l'argent, le kaolin, la magnésie et les autres corps qui sont simultanément élevés à la même température et qui sont doués de pouvoirs émissifs qui ne sont pas très-différents les uns des autres.

Pour comparer les intensités lumineuses, j'ai fait usage du photomètre décrit dans un précédent Mémoire (2), lequel est fondé sur l'emploi de la double réfraction et consiste en une double lunette qui permet de comparer directement l'éclat de surfaces égales de deux sources lumineuses. J'y ai apporté plusieurs changements, et l'appareil modifié est représenté *fig.* 3 : au lieu de n'employer

(1) D'après M. Kirchhoff, tous les corps doivent commencer à rougir à la même température. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 179.)

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1861, t. LXII, p. 14. Il a été construit par M. Jules Duboscq.

que deux prismes de Nicol, dont l'un est placé dans le tube objectif d'une des lunettes et l'autre près de l'oculaire, on met dans chaque tube objectif, A et B, deux prismes de Nicol, de sorte que l'oculaire O permet de saisir à la fois les rayons lumineux transmis dans chaque lunette, et de faire varier l'intensité de chaque image, l'oculaire restant fixe. Pour atteindre ce but, l'appareil se compose de deux petites lunettes APO, BPO de 40 centimètres de longueur sur 4 centimètres de diamètre, dont les axes sont placés à angle droit sur une moitié de leur longueur et qui ont le même oculaire O. Un prisme en verre P, à angle droit, donne par réflexion totale, aux rayons qui pénètrent suivant B, une direction telle, que l'observateur peut voir en même temps à l'aide de l'oculaire O deux images placées à côté l'une de l'autre, l'une formée par l'objectif A, l'autre par l'objectif B. L'appareil est monté de telle manière, que le tube B peut être placé d'un côté ou de l'autre, de façon à viser la lumière servant de terme de comparaison à droite ou à gauche. Un système de deux prismes de Nicol ordinaires est placé dans l'axe de la lunette latérale B, et l'un d'eux est mobile, de façon que l'on peut donner à l'intensité lumineuse de l'image, vue par cette lunette, la valeur que l'on veut, depuis l'intensité maximum correspondant au parallélisme des sections principales des prismes de Nicol jusqu'à l'extinction presque complète.

Un autre système de deux prismes de Nicol, dont les faces terminales sont taillées perpendiculairement à l'axe, est placé dans l'axe de la partie A de la lunette droite, et l'un d'eux est mobile de façon à pouvoir décrire un angle variable de 0 à 90°, que l'on peut mesurer sur un cercle divisé CC; on peut aisément lire la minute sur le cercle.

On voit donc qu'une fois l'intensité et la couleur de la lumière normale vue en B, ayant le degré voulu, il n'y a plus qu'à juxtaposer l'image de cette lumière avec celle de la source que l'on étudie vue par la lunette A, et cela peut

être fait à l'aide d'un léger mouvement donné au pied de l'appareil.

Dans les expériences dont il s'agit ici, comme on compare la lumière émise par un fil de platine, par une lame de métal, ou bien par un fragment d'un corps placé au milieu du tube, à la lumière émise par une lampe placée dans une espèce de lanterne munie d'un écran à ouverture rectiligne dont la largeur est variable, on donne à cette dernière ouverture la même dimension angulaire que celle du fil ou de la lame de métal incandescent soumise à l'expérience, de façon à avoir deux images lumineuses de même étendue juxtaposées et vues à la fois par l'oculaire O du photomètre. Il faut remarquer, comme on l'a déjà dit, que les corps incandescents, étant placés au milieu d'un tube en terre qui traverse le fourneau de part en part, sont vus isolément et sans que des rayons lumineux émanés dans le voisinage viennent modifier les effets observés. Quant à la lumière qui proviendrait des gaz portés à l'incandescence et qui environnent le fil de platine, elle est tellement faible, par rapport à la lumière émise par le platine, qu'on peut la négliger.

La méthode expérimentale dont on a fait usage est très-simple : on examine la lumière de la lampe, prise pour unité, par la lunette latérale du photomètre, et, à l'aide de verres colorés et des prismes de Nicol de cette lunette, on lui donne une faible intensité qui doit rester constante pendant toute la durée d'une même observation. On vise alors le corps incandescent au moyen de la lunette droite A du photomètre, et, à l'aide d'un verre coloré placé devant l'objectif, on donne à cette lumière la même couleur qu'à celle de la lampe. Cela fait, au moyen de l'alidade *a* qui met en mouvement le prisme de Nicol dont les faces terminales sont taillées perpendiculairement à l'axe de la lunette, on fait varier l'angle des sections principales des deux prismes placés dans le corps de cette lunette droite,

et dès lors on fait varier l'intensité de la lumière émise par le corps incandescent suivant la loi connue du carré du cosinus. On peut donc amener cette lumière à avoir la même intensité que celle de la lumière de la lampe. On voit qu'à l'aide de ce moyen, non-seulement on peut comparer l'intensité des rayons émis par les corps incandescents lorsque ces rayons ont une réfrangibilité déterminée, mais encore quand les lumières à comparer sont peu intenses, leur couleur étant la même, cette comparaison peut avoir lieu avec autant d'exactitude que par la méthode des ombres. De plus, les intensités restant les mêmes pendant toute la durée d'une même observation, la limite de l'erreur que l'on peut commettre reste la même dans chaque détermination. Cette limite est telle, que, lorsque les prismes de Nicol de la lunette droite ont de 40° à 50° entre les positions de leurs sections principales, un mouvement de 5 minutes de degré dans un sens ou dans l'autre fait apparaître une différence dans l'éclat des lumières que l'on compare. Si l'angle devient plus grand, alors la limite d'erreur est moindre.

On doit donc, comme on le voit, ramener toujours l'intensité de la lumière que l'on étudie à avoir une valeur constante. Ce résultat exige que la lampe Carcel placée dans la lanterne ait une intensité constante; quand elle est bien montée, on peut y arriver avec exactitude pendant au moins une heure; mais, d'un jour à l'autre, il peut y avoir de faibles différences, comme on le verra plus loin. Il est même facile de reconnaître, ainsi qu'on l'avait déjà dit dans le Mémoire cité plus haut (1), que l'on peut avoir avec le photomètre la comparaison des intensités lumineuses de deux sources, abstraction faite des quantités de lumière absorbées par les verres des lunettes. Ainsi, dans le cas dont il s'agit ici, on peut avoir le rapport immédiat entre

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 32.

l'intensité des rayons rouges d'une lampe L_r et celle d'une source I_r : visons la source I_r avec la lunette droite et L_r avec la lunette de côté, et tournons le prisme mobile de la lunette droite avec l'alidade *a* jusqu'à ce que l'égalité lumineuse soit établie. Si l'on appelle *a* la fraction de lumière qui passe au travers de la lunette droite et des verres colorés quand les prismes de Nicol sont parallèles, α étant l'angle compté depuis la position du croisement, et *b* la proportion de lumière qui traverse la lunette placée de côté, on aura

$$a I_r \sin^2\alpha = b L_r.$$

Si l'on change de place les sources I et L en visant L avec la lunette droite et I avec la lunette de côté, en appelant β l'angle des prismes de Nicol nécessaire pour l'égalité lumineuse, on aura

$$a L_r \sin^2\beta = b I_r.$$

Ces deux équations étant divisées termes à termes, il vient, en réduisant :

$$\frac{I_r}{L_r} = \frac{\sin\beta}{\sin\alpha};$$

ainsi, ce rapport est indépendant des valeurs *a* et *b*. Mais dans la plupart des expériences cette évaluation n'est pas nécessaire, et il suffit de comparer les lumières que l'on étudie à la même source lumineuse vue par le même côté du photomètre.

Si l'on cherche à étudier l'émission lumineuse d'un fil de platine de $\frac{1}{2}$ à 1 millimètre de diamètre fixé verticalement au milieu du tube de terre AB (*fig.* 1), par un des petits crochets *a*, on reconnaît aisément que la couleur de la lumière émise change rapidement depuis le rouge sombre près de 500° jusqu'à la teinte orangé clair vers 1250°. Au-dessous de 750° à 775° on ne peut guère évaluer avec le photomètre l'intensité de la lumière; au delà elle devient de plus en plus jaune, et après la fusion de l'or elle devien

plus blanche. Mais, dans les limites de 800° à 1050°, on peut, en plaçant devant l'ouverture éclairée par la lampe un verre jaune clair, comparer à cette lumière jaune celle du platine incandescent, quoique ce dernier émette une lumière un peu plus rougeâtre vers 800°, et un peu plus blanche quand on atteint 1100°. Ainsi, entre certaines limites, on pourrait à la rigueur comparer la lumière totale émise par les corps incandescents. Si l'on veut comparer l'intensité des rayons correspondant à une réfrangibilité donnée, comme le rouge ou le vert, ainsi qu'on l'a fait dans la presque totalité des expériences, il suffit de mettre des écrans de cette couleur, non-seulement devant la lampe, mais encore devant l'ouverture O.

On a commencé par comparer les intensités de la lumière émise par plusieurs corps placés à côté les uns des autres sur un même plan dans l'intérieur du tube de terre AB (*fig.* 1), perpendiculairement à la longueur du tube, et espacés l'un et l'autre de façon que, à l'aide de la lunette du photomètre, on pût les étudier séparément. On a placé ainsi : 1° un fil de platine de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre; 2° une lame plane en platine de 5 millimètres de largeur et dont la surface était mate; 3° une lame de platine recourbée en forme de demi-cylindre à axe vertical, tournant sa concavité vers l'observateur; 4° enfin une mèche d'asbeste de 3 à 4 millimètres de largeur. Les intensités lumineuses ont été sensiblement les mêmes, quand la température a été partout uniforme, et cependant la lumière émise par le fond de la partie courbe de la lame de platine ne pouvait être influencée par les parois du tube en terre.

Ensuite on a placé le couple platine-palladium dans le tube, puis dans la flamme d'un bec de gaz, comme on l'a déjà indiqué plus haut, et l'on a évalué l'intensité de la lumière rouge émise, en fixant des verres rouges devant les deux oculaires des lunettes du photomètre : on a eu ainsi :

RAYONS ROUGES. Photomètre n° 2.	ANGLE α observé depuis le croisement des prismes du photomètre.	LOGARITHME de l'intensité lumineuse I.	INTENSITÉ LUMINEUSE I		MAGNÉTOMÈTRE.		
			observée.	calculée.	Déviation observée.	Déviation rapportée à celle qui a lieu à 100°.	Température.
	Fusion de l'arg.				234	1504,24	960°,0
Les fils incandescents étant dans le tube de terre.	85°.40'	0,0024866	1,01	1,13	230	1478,44	951,7
	44.44	0,3050914	2,02	2,15	252	1619,86	1011,8
	31 48	0,5605400	3,64	3,59	269	1729,13	1059,6
	26.40	0,6958958	4,96	4,96	230	1799,84	1090,0
	22.55	0,8192262	6,59	5,57	284	1825,55	1101,0
Les fils incandescents étant placés dans la flamme d'un bec de gaz d'éclairage mélangé d'air.	85.40	0,0024866	1,01	1,13	230	1478,44	951,7
	71.25	0,0465106	1,11	1,27	235	1510,58	962,8
	56.40	0,1577868	1,44	1,49	240	1542,72	977,4
	34.55	0,4846264	3,05	2,74	260	1671,28	1034,4
	32.40	0,5356136	3,43	3,68	270	1735,58	1062,3
	26.30	0,7009452	5,02	4,96	280	1799,84	1090,0

Les intensités lumineuses calculées ont été déduites de la formule qui sera donnée plus loin

$$\log\left(\frac{I}{a}+1\right)=0,004614\,(T-500),$$

en faisant

$$\log\frac{1}{a}=2,0262911.$$

On voit que dans ces deux séries d'expériences les valeurs des intensités lumineuses calculées sont tantôt supérieures, tantôt inférieures aux valeurs observées, de façon qu'on peut admettre à peu près la même intensité, à température égale, dans l'un et l'autre cas. Ces différences, si elles existent, ne sont donc pas appréciables par ce moyen d'expérimentation. Ainsi l'on observe donc sensiblement la même

intensité lumineuse pour les corps incandescents quand ils sont placés dans une enveloppe également échauffée que lorsqu'ils rayonnent librement dans l'air, et comme on l'a admis plus haut.

On a placé alors dans le tube AB situé au milieu du fourneau différents corps solides, et l'on a étudié leur intensité lumineuse depuis le moment où ils commencent à devenir tous lumineux, c'est-à-dire depuis 480° à 490°, jusqu'aux températures les plus élevées que le fourneau peut donner. Dans ces conditions, le platine et l'asbeste, ainsi que le charbon de cornue, la chaux et la magnésie, ont donné sensiblement les mêmes effets au photomètre; il en a été de même de l'or jusqu'à sa fusion. Quant aux métaux oxydables, comme le cuivre et le fer, la couche d'oxyde qui les enveloppe et qui se forme à leur surface au moment de leur élévation de température dans le tube de terre a sans doute un pouvoir d'irradiation moindre que le platine, à température égale, car les images qu'ils présentent sont moins lumineuses que celles données par ce dernier métal. Comme on le verra plus loin, les pouvoirs émissifs du platine et du cuivre sont différents depuis 500° à 600° jusqu'au point de fusion du cuivre, et le cuivre a une irradiation moins forte. Mais, quand la température s'élève et s'approche de celle de la fusion du cuivre rouge, cette différence devient à peine sensible, et le cuivre paraît à peu près aussi lumineux que le platine. Le cuivre et le fer placés dans la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène conduisent aussi à la même conclusion. L'argent a présenté au contraire, dans quelques expériences, jusqu'à sa fusion, une lumière un peu plus blanche et un peu plus vive que le platine; mais cette différence n'a pu être évaluée au photomètre : tient-elle à un pouvoir d'irradiation un peu plus grande du fil ou à la réflexion sur sa surface d'une certaine quantité de lumière émanée de quelques

points de l'enceinte qui pouvaient avoir à un moment donné une température un peu plus élevée que celle du fil d'argent? c'est ce que je n'ai pu décider jusqu'ici.

En somme, pour un certain nombre de corps opaques, comme les métaux inoxydables (platine, palladium), le charbon, l'asbeste, la chaux, on peut admettre un pouvoir d'irradiation qui est sensiblement le même. Pour d'autres, comme on l'a vu, il peut être différent.

Les expériences suivantes ont été faites en prenant pour corps lumineux la réunion des deux fils de platine et de palladium servant de couple thermo-électrique. On a déterminé à chaque instant la température à l'aide de ce couple, et l'intensité lumineuse des rayons rouges vus à travers un verre rouge coloré par le protoxyde de cuivre. Il passe dans ce verre la partie du spectre comprise entre la raie obscure A de Fraünhofer et un intervalle compris entre C et D à un tiers environ de la distance CD, le maximum d'action correspondant à un espace compris entre B et C. On aurait pu employer la réunion d'un verre rouge avec un verre bleu de cobalt qui donne une partie rouge moins orangée que la précédente; mais un écran obtenu ainsi est trop sombre pour les observations.

On a opéré la première fois en chargeant le fourneau avec du coke et ensuite en employant le charbon de cornue, ce dernier combustible permettant d'atteindre une température bien plus élevée. Les observations ont été faites pendant que le fourneau présentait une augmentation graduelle de température, au moment du maximum, et ensuite pendant la période de refroidissement. On trouve aisément, en raison du grand nombre d'observations faites, quelles sont les indications du magnétomètre, et par conséquent les intensités du courant thermo-électrique qui sont relatives à une intensité donnée, au moment où la température est ascendante, et quand elle est descendante. En général, on trouve pendant l'ascension une température un peu plus élevée

que pendant la période descendante, quoique d'une faible quantité; cet effet provient peut-être de ce que les parois du tube en terre sont dans le premier cas à une température un peu plus élevée, et dans le second, moins élevée que la partie centrale, et de ce que la température des fils métalliques qui touchent aux parois du tube de terre se communique par conductibilité jusqu'à leur point de jonction. On prend alors la moyenne des deux déterminations. C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres qui sont renfermés dans les tableaux suivants.

On doit remarquer aussi que les angles observés sur le photomètre sont les angles mesurés depuis le point de croisement des sections principales des prismes de Nicol et non depuis leur parallélisme; comme on atténue toujours l'intensité de la lumière I qui vient du corps incandescent pour la rendre constante et égale à celle de la source prise pour unité, si l'on désigne par α l'angle précédemment indiqué, $I.\sin^2\alpha$ sera une constante C dans chaque série d'expériences, de sorte que l'intensité lumineuse dans chaque cas sera proportionnelle à $\frac{C}{\sin^2\alpha}$. Si l'on passe aux logarithmes et que le rayon des tables soit R, on pourra prendre R pour constante C, et le rapport précédent deviendra $\frac{R}{\sin^2\alpha}$; on aura donc $\log I = \log R - 2\log\sin\alpha$. Les logarithmes des intensités lumineuses sont obtenus ainsi dans les tableaux suivants, et l'intensité lumineuse, quand les sections principales des prismes sont parallèles, est alors prise pour unité. Quant aux températures, on les déduit chaque fois de l'intensité du courant thermo-électrique, et du point de fusion de fils d'or ou d'argent qui ont été pris dans chaque détermination expérimentale, de sorte que ces points de fusion déterminés sont 1092° et 960°.

…NS ROUGES.	ANGLE α observé depuis le croisement des prismes du photomètre	LOGARITHME de I.	INTENSITÉ LUMINEUSE I — observée.	INTENSITÉ LUMINEUSE I — calculée.	MAGNÉTOMÈTRE. — Déviation observée.	MAGNÉTOMÈTRE. — Déviation rapportée à celle qui a lieu à 100°.	MAGNÉTOMÈTRE. — Température centigrade.
	Fusion de l'arg.	"	"	"	261,0	1504,24	960,0
	90.?°	0?	1	1,08	255,5	1472,55	945,6
	40.00′	0,3838650	2,42	2,40	284,4	1639,00	1020,2
…cembre 1861.	30.25	0,5912106	3,90	4,04	303,9	1751,38	1069,2
	20.35	0,9079780	8,09	8,18	330,9	1906,98	1135,3
	17.30	1,0437164	11,06	11,86	345,5	1991,12	1170,3
	12.20	1,3408024	21,92	20,91	368,1	2121,36	1223,6
	10.35	1,4719452	29,65	27,21	378,8	2183,08	1248,4
	8.25	1,66.0912	46,68	44,39	399,0	2299,41	1291,5
	Fusion de l'arg.	"	"	"	258,5	1504,24	960,0
	43.30	0,3243756	2,11	2,04	288,8	1680,53	1038,5
	33.15	0,5219742	3,33	3,19	305,5	1777,71	1080,5
…cembre 1861.	27.30	0,6711888	4,69	4,60	319,4	1858,59	1114,9
	21.15	0,8815324	7,61	7,83	340	1978,46	1165,0
	16.10	1,1105606	12,90	14,05	363	2112,30	1219,9
	13.30	1,2632694	18,35	18,09	373,2	2171,65	1243,8
	27 25	0,6736200	4,72	4,70	320	1862,08	1116,4
	19.45	0,9423806	8,76	8,13	341,3	1986,03	1168,1
Id.	18.00	1,0200352	10,47	10,67	352,0	2048,29	1193,8
	13.10	1,2849520	19,27	20,48	378,0	2199,58	1254,9
	12.15	1,3466006	22,21	22,57	382,0	2222,86	1264,2
	10,30	1,4787340	30,11	29,59	393,0	2286,87	1289,6
	Fusion de l'arg.	"	"	"	255,0	1504,24	960,0
	47.20	0,2670602	1,85	1,83	280,0	1652,00	1026,0
	37.25	0,4327546	2,71	2,86	297,0	1752,30	1069,6
	26.15	0,7111548	5,14	3,63	307,0 F. de l'or	1805,11	1092,2
…anvier 1862.	19.32	0,9515838	8,95	7,04	331	1952,90	1154,5
	14.52	1,1815864	15,19	14,46	359	2118,10	1222,2
	11.40	1,3833622	24.46	24,49	380	2242,00	1271,8

On reconnaît à l'inspection de ce tableau avec quelle rapidité croît l'intensité lumineuse à mesure que la température s'élève. Il est assez difficile, en raison des erreurs que peuvent donner les méthodes photométriques et thermométriques employées, de reconnaître la loi en vertu de laquelle ces variations ont lieu, en supposant que cette loi soit simple; cependant on peut s'assurer que les différences entre les logarithmes des intensités lumineuses sont sensiblement proportionnelles aux différences de température, ce qui montre qu'une formule exponentielle de la forme

$$(1) \qquad I = a\left(e^{b(T-\theta)} - 1\right)$$

dans laquelle I est l'intensité lumineuse, T la température du corps, θ la température à laquelle les rayons lumineux de la réfrangibilité que l'on étudie commencent à être émis, e la base des logarithmes adoptés, a et b des coefficients constants pour une même série d'expériences, peut sensiblement représenter les observations entre les limites où l'on a opéré. Cette formule, du reste, est analogue à celle $V = ma^{\theta}(a^{t} - 1)$ donnée par Dulong et Petit, qui règle la vitesse de refroidissement des corps échauffés placés au milieu d'une enceinte vide.

Si l'on prend pour base des logarithmes $e = 10$, on trouve que la valeur de b est sensiblement la même dans les quatre expériences; on a pour b :

0,004686
0,004575
0,004632
0,004562

} dont la moyenne est 0,004614.

Quant à la valeur de a, elle dépend de l'intensité de la lumière prise pour unité, à laquelle on compare la lumière émise par les corps incandescents et peut varier d'un jour à l'autre.

Puisqu'il s'agit de rayons rouges, on a vu (p. 96) que

la température θ, à laquelle l'émission commence, est voisine de 480° ou 490°, et s'il s'agissait des rayons lumineux rouges, les moins réfrangibles, on devrait admettre pour θ cette valeur; mais, comme on a fait usage de verres rouges laissant passer un peu d'orangé, on peut sensiblement prendre pour θ la température de 500°. Il est facile de voir, du reste, que la formule servant à calculer I serait très-peu différente dans les deux cas et que les différences porteraient seulement sur les logarithmes du coefficient $\frac{1}{a}$. J'ai admis cette dernière valeur de 500° pour θ, et d'après cette supposition on a pour moyenne :

	Log $\frac{1}{a}$.	Valeur de a.
1re expérience.....	2,0184562	0,0095839
2e »	2,1743293	0,0066938
3e »	2,1720567	0,0067289
4e »	2,1720000	0,0067308

Il est facile, d'après l'expression ci-dessus, connaissant b et a, d'avoir I. C'est ainsi qu'ont été obtenues les valeurs de T par le calcul, valeurs placées à côté des déterminations expérimentales. Les différences, outre les valeurs calculées et observées, sont tantôt dans un sens, tantôt dans un autre.

Ce ne sont pas seulement les rayons rouges qui donnent lieu à un accroissement d'intensité lumineuse avec la température, lequel paraît suivre une expression exponentielle de la forme indiquée plus haut. On a opéré dans les deux séries d'expériences suivantes avec des verres verts et des verres bleus qui ne laissent passer, les premiers que les rayons verts et le commencement du bleu; les seconds, toute la partie la plus réfrangible du spectre. On n'a pas des rayons d'une seule réfrangibilité comme avec les verres rouges, mais il ne nous a pas été possible jusqu'ici, vu la faible intensité de la lumière émise, d'opérer sur l'image du fil de platine réfractée au travers d'un prisme; on peut dire

seulement que les premiers verres ne laissent passer ni rouge ni orangé, et que les seconds donnent le bleu sans trace de rouge.

	PHOTOMÈTRE.			MAGNÉTOMÈTRE.		
	Angle α depuis le croisement des prismes de Nicol.	Logarithme de I.	Intensité lumineuse I	Déviation observée	Déviation par rapport à celle qui a lieu à 100°.	Température.
	Fusion de l'arg.		"	256,0	1504,24	960°
	50°.40'	0,2231112	1,72	274,0	1610,02	1007,4
	30.55	0,5784274	3,79	301,2	1769,85	1077,2
30 décembre 1861.	22. 5	0,8497288	7,08	315,8	1855,64	1113,7
LUMIÈRE VERTE.	15.35	1,1416598	13,86	337,4	1982,56	1166,7
	11.35	1,3945030	24,80	355,5	2088,92	1210,4
	8. 2	1,7093014	51,20	393,5	2312,21	1299,6
	5.10	2,0910018	123,32	418,0	2456,17	1355,5
	4.25	2,2269164	168,62	433,0	2544,31	1389,2
	Fusion de l'arg.		"	253,9	1504,24	960°
	90?	0	1	320,0	1895,68	1130,6?
	66.20	0,0763074	1,19	336,0	1990,46	1170,0
	53.00	0,1953028	1,57	341,3	2021,86	1182,9
	47.30	0,2647382	1,84	347,0	2055,63	1196,8
	35.25	0,4738658	2,98	364,8	2161,08	1239,5
4 janvier 1862.	30.37	0,5858532	3,85	372,5	2206,69	1257,8
LUMIÈRE BLEUE.	26.22	0,7047562	5,07	381,5	2260,00	1279,0
	23.20	0,8044346	6,37	392,0	2322,21	1303,5
	19.55	0,9353754	8,62	399,0	2363,68	1319,7
	16.17	1,1040504	12,71	415,0	2458,46	1356,4
	12.35	1,3236476	21,07	433,6	2568,65	1398,5
	10,15	1,4994356	31,58	453,0	2683,57	1441,8
	9	1,6113352	40,86	456,0	2701,35	1448,4

On voit, d'après ces tableaux, que, malgré des irrégularités plus grandes qu'avec les rayons rouges, les différences entre les logarithmes des intensités lumineuses sont sensi-

blement proportionnelles aux différences des températures. Les rapports qui donnent la valeur de b sont en moyenne :

Pour les rayons verts.........	0,00543
Pour les rayons bleus........	0,00657

D'après cela, une formule analogue à la formule (1) donnerait les intensités lumineuses dans les deux séries d'expériences précédentes ; mais il faudrait prendre alors pour θ un nombre un peu supérieur à 500°, car ce n'est qu'après cette température que les corps incandescents commencent à émettre des rayons d'une réfrangibilité plus grande que le rouge.

On peut reconnaître que la valeur du rapport b augmente avec la réfrangibilité ; il est vrai qu'il faudrait un plus grand nombre d'observations pour avoir les valeurs exactes relatives aux différents rayons lumineux à l'aide desquels on a opéré ; mais si l'on admet les valeurs précédentes, et que l'on remarque que les rayons lumineux ne sont pas simples ; si l'on cherche en outre quels sont les rayons moyens émis par les verres rouges, verts et bleus, les premiers verres donnant passage aux rayons lumineux compris entre les raies B et C du spectre, les seconds la partie de l'image prismatique voisine de E, et les verres bleus celle comprise entre F et G, on aurait (1) :

---

(1) On admet pour les longueurs d'onde les nombres suivants :

	Millionièmes de millimètre.		Millionièmes de millimètre.
Rouge extrême...	750	Raie E.........	526
Raie B..........	688	— F.........	484
— C....... ..	656	— G.........	429
— D.........	589	— H.........	393

	3,089
	2,856
	3,022

... différent, ce
... viennent con-
... de *b* seraient sensi-

... ou bien les dif-
... de *b* ne provien-
... de ce que l'on a
... dissif des corps
... rses couleurs.
... de *b* pourrait
... de *a* qui va-

... coefficients
... du re-

... ssion lu-

... trait

c'est-à-dire que le coefficient qu'il faut élever à la puissance $T - \theta$ pour avoir l'intensité lumineuse du rouge moyen est un peu supérieur au coefficient trouvé par Dulong et Petit pour exprimer la vitesse de refroidissement des corps.

Pour les rayons verts, la constante serait... 1,01258
Pour les rayons bleus, » 1,01525

Si, dans le refroidissement des corps au milieu d'une enceinte absolument vide, le coefficient a est une constante absolue, comme Dulong et Petit l'ont supposé, alors, comme on vient de le voir, les valeurs trouvées pour la lumière sont un peu supérieures. Mais les expériences calorifiques n'ayant pas dépassé 240°, on peut se demander si, à des températures plus élevées, cette constante ne subirait pas des changements. S'il en était ainsi, et que la valeur de a pour la chaleur dépendît de la qualité des rayons émis, à des températures très-élevées elle pourrait augmenter et arriverait à être comprise dans les limites que l'on a trouvées pour les rayons rouges (1).

(1) Depuis la rédaction de ce travail, M. de la Provostaye a publié, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 5, un Mémoire intitulé : *Considérations théoriques sur la chaleur rayonnante*, dans lequel il est conduit à cette conséquence (p. 38 et suiv.), que pour les températures élevées, l'exponentielle $Aa^t = f(t)$ doit être considérée comme ayant pour forme générale une série

$$ft = f_1 t + f_2 t + f_3 t + \ldots + f_n t.$$

Il suppose qu'au moyen de deux ou trois coefficients différents a, a', a'' on peut représenter le refroidissement des corps dans une enceinte vide, alors qu'une seule expression Aa^t ne peut le faire. A l'aide de quelques tâtonnements, il indique les valeurs de ces coefficients pour deux ou trois corps.

Les expériences dont les résultats sont rapportés dans le travail actuel montrent en effet que pour la lumière, et par extension pour la chaleur rayonnante, le coefficient a doit recevoir des valeurs croissantes avec la température ou avec la réfrangibilité, et que l'on peut considérer approximativement ces valeurs entre les rayons rouges et bleus comme étant telles, que leur logarithme est à peu près en raison inverse des longueurs d'onde des rayons.

Il est permis de supposer, vu l'identité d'origine de la chaleur et de la lumière, ainsi que des lois qui règlent la marche des rayons lumineux et calorifiques, que la loi d'émission de ces rayons est la même; mais il faudrait pouvoir tenir compte des changements qui ont lieu dans les différentes conditions physiques des corps au moment de cette émission. Ces recherches n'ayant donné que les changements observés dans l'intensité lumineuse, on doit se borner actuellement à considérer les formules citées plus haut comme représentant empiriquement et d'une manière suffisante des résultats des expériences.

S'il est possible de comparer les intensités de la lumière émise à différentes températures par un corps incandescent, alors que l'on ne s'attache qu'aux rayons de même réfrangibilité, on ne peut plus effectuer cette comparaison quand on veut déterminer la quantité totale de lumière émise, car cette lumière change de nuance à mesure que la température s'élève. Entre 500° et 550°, le corps incandescent est rouge très-sombre, puis aux rayons rouges s'ajoutent des rayons orangés et jaunes quand la température augmente; vers 960°, à la fusion de l'argent, la teinte est jaunâtre et elle devient plus blanche près de la fusion de l'or. Cependant, entre certaines limites, de 800° à 1100°, en mettant un verre jaune très-clair devant la lampe qui sert de source lumineuse de comparaison, on peut comparer jusqu'à un certain point les intensités lumineuses du platine incandescent placé au milieu du tube en terre ou en porcelaine échauffé; les résultats obtenus laissent toujours de l'indécision en raison du changement de nuance des rayons émis, mais néanmoins j'en citerai quelques-uns pour montrer que depuis le rouge naissant, l'intensité lumineuse croît beaucoup plus vite que lorsqu'on étudie des rayons d'une seule réfrangibilité, surtout dans les environs de 500°.

Les résultats suivants n'ont pas été obtenus avec le pho-

tomètre disposé comme on l'a dit plus haut; on a fait varier l'intensité lumineuse de la lampe au moyen du mouvement des prismes de Nicol, et l'on a reçu en totalité, dans la lunette latérale, la lumière émise par le corps incandescent. Dans ce cas, le plus petit angle mesuré sur le cercle divisé correspond à la plus faible intensité lumineuse, et l'angle de 90° au maximum que peut comporter l'appareil. On a opéré dans chaque cas à mesure que la température du fourneau s'élevait et lorsqu'elle descendait, puis on a pris la moyenne des températures pour des déviations égales dans le photomètre.

	PHOTOMÈTRE.			MAGNÉTOMÈTRE.		
	Angle mesuré sur le photomètre.	Log I ou logarithme de l'intensité lumineuse.	Intensité lumineuse I.	Déviation observée.	Déviation par rapport à celle qui a lieu à 100°.	Température.
Exp. du 26 mai 1861 (Comparaison de toute la lumière émise par une lame de platine incandescente.) Verre jaune clair devant le photomètre. Résultats moyens entre les observations faites pendant l'élévation et pendant l'abaissement de la température.	° ′ 1.25	0,7862016	6,11	161,84	1112,46	773,4
	5.15	1,9228576	83,72	212,60	1376,85	901,3
	16.50	2,9235632	838,62	255,05	1657,13	1028,1
	35.15	3,5225702	3331,00	290,32	1881,27	1124,6
	50.50	3,7789530	6011,10	316,64	2051,95	1195,3
	90	4	10000	326,62	2116,50	1221,6
Exp. du 30 mai 1861. (Idem.)	1.53	1,0282613	10,67	176,27	1142,23	788,2
	4.41	1,8224840	66,45	206,92	1340,84	884,4
	8.54	2,3798974	239,83	235,93	1528,83	971,2
	22.06	3,1511304	1416,20	270,80	1754,78	1070,7
	35.08	3,5198817	3310,40	295,23	1913,09	1137,8

On ne trouve plus, comme antérieurement, que les différences entre les logarithmes des intensités lumineuses soient

proportionnelles aux différences de températures; ce rapport diminue même à mesure que la température est plus élevée. Il est facile d'en comprendre le motif : comme à partir de 500° des rayons de différentes réfrangibilités s'ajoutent à mesure que la température s'élève, si pour chaque réfrangibilité la loi d'émission indiquée plus haut a lieu, l'intensité lumineuse totale, qui résulte de la réunion de tous les rayons, doit augmenter d'abord très-vite à mesure qu'il s'ajoute plus de rayons, et ensuite plus lentement.

Une formule de la forme

$$I = a\,(e^{f(T-500)} - 1)$$

pourrait donc représenter l'intensité lumineuse, $f(T-500)$ étant relatif aux rayons de toute réfrangibilité qui peuvent être émis.

On a vu qu'avec des rayons simples on avait sensiblement $f(T-500) = b\,(T-500)$. On pourrait donner plusieurs termes à cette fonction pour lier les expériences précédentes; si l'on se borne au premier terme, on a, entre 800° et 1100°, des valeurs peu différentes des nombres observés; en admettant cette même formule avec $b = 0,00711$ entre 500° et 1200°, on aurait, l'intensité lumineuse lors de la fusion de l'argent étant prise égale à 100 :

Température.	Intensité lumineuse.
500	0
600	0,22
700	1,42
800	7,24
900	37,41
960 (fusion de l'argent.)	100
1000	192,53
1092 (fusion de l'or.)	868,40
1100	990,50
1200	5088,90

Je ne pense pas ces derniers résultats assez précis pour permettre d'évaluer avec certitude la quantité totale de lu-

mière émise par les corps incandescents. On reconnaît seulement, à l'aide de ces valeurs approchées, avec quelle rapidité la lumière croît en intensité depuis 500° jusqu'à 700°, puis comment cette intensité n'augmente plus ensuite aussi rapidement pour les mêmes différences de température.

§ III. — *Intensité de la lumière émise par un fil de platine rendu incandescent au moyen d'un courant électrique.*

Une des sources de chaleur et de lumière les plus faciles à maintenir constantes est celle qui résulte du passage d'un courant électrique dans un fil de métal inoxydable, et surtout dans un fil de platine.

M. Draper (1), dans un travail cité au commencement de ce Mémoire, a cherché à comparer l'intensité de la lumière émise par un fil de platine incandescent placé dans l'air, ainsi que l'intensité de la chaleur rayonnante émise, et cela depuis l'instant où le fil devient rouge jusqu'aux températures les plus élevées. Pour déterminer dans chaque cas la température du fil, il a évalué la dilatation de ce fil; en supposant le coefficient de dilatation constant, et en prenant la valeur donnée par Dulong et Petit, il en a conclu la température. En somme, l'appareil forme lui-même un pyromètre en platine, et dès lors l'inégalité de dilatation de ce métal donne lieu, dans les températures élevées, aux mêmes incertitudes que celles auxquelles on est conduit avec les pyromètres métalliques ordinaires. On ne saurait donc considérer les évaluations déterminées de cette manière comme correspondant aux indications du thermomètre à air.

Voici néanmoins quels sont les résultats qui se trouvent dans le Mémoire précédent, et qui sont relatifs à la quantité de chaleur émanée du fil, à la quantité de lumière

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXX, p. 345; 1847.

déterminée par la méthode des ombres, et à l'extension plus ou moins grande du spectre lumineux. Le peu de résultats donnés dans ce travail ne permettent pas de comparer d'une manière précise ces quantités les unes avec les autres. Du reste, quand l'incandescence du fil de platine a lieu dans l'air, ce gaz refroidit très-rapidement le fil, et l'on n'est pas certain que la surface de ce fil et la partie centrale soient au même instant à la même température. On verra plus loin quels sont les effets qui me portent à émettre cette assertion.

INTENSITÉ de la chaleur émise.	TEMPÉRATURE centigrade du fil de platine incandescent (par la dilatation du platine.)	INTENSITÉ de la lumière émise.	ÉTENDUE du spectre lumineux donné par le platine incandescent.
"	525	"	Le rouge apparaît.
0,87	527	"	
1,10	590	"	On voit dans le spectre depuis le rouge jusque près de la raie E dans le vert.
"	600	"	La limite du spectre s'étend jusqu'en *b* et F.
1,50	655	"	
1,80	718	"	La limite du spectre s'étend jusque entre F et G.
2,20	782	"	La limite du spectre s'étend jusque entre G et H, près de G.
2,80	846	"	
3,70	910	"	
5,00	974	"	
6,80	1038	0,34	
8,60	1100	0,62	
10,00	1166	1,73	La limite du spectre s'étend jusqu'en H.
12,50	1230	2,92	
15,50	1293	4,40	
"	1357	7,24	
"	1421	12,34	

M. Zöllner (1), dans un travail fait sur le même sujet, s'est proposé de rechercher les lois du dégagement de la lumière dans des fils de platine rendus incandescents par un courant électrique et de comparer l'action lumineuse à l'effet calorifique produit. Il s'est servi d'un photomètre d'une disposition particulière, fondé sur les effets de la double réfraction. Les deux lumières à comparer sont toutes deux polarisées à angle droit, de sorte qu'avec un même prisme de Nicol, lors du mouvement de rotation de ce dernier, si l'une des lumières augmente d'intensité, l'autre diminue, et l'on est certain, dans l'intervalle d'un quart de révolution, d'arriver à une position qui donne l'égalité des deux images lumineuses; seulement, les lumières éclairant des verres dépolis, on a le pouvoir éclairant de la surface totale des sources lumineuses, et non pas l'intensité d'une même étendue de ces sources, comme en opérant au moyen du photomètre décrit dans ce Mémoire. Il a déduit l'effet calorifique, de la loi bien connue en vertu de laquelle la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la résistance à la conductibilité du fil parcouru par le courant et au carré de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné.

Il a établi par expérience qu'en opérant avec des fils de diamètres différents, pour des degrés égaux d'incandescence, la même quantité de chaleur est cédée à l'enceinte et ne dépend pas des diamètres des fils. Il attribue les différences trouvées dans les séries d'observations, au pouvoir refroidissant des extrémités des électrodes entre lesquels les fils sont fixés. Mais il ne lui a pas été possible de trouver une relation simple entre l'intensité du courant électrique et le dégagement de chaleur et de lumière; les fils de platine étant placés dans l'air, une partie de la chaleur se communiquait par contact aux particules gazeuses envi-

---

(1) *Photometrische Untersuchungen*, etc.; Basel, 1859.

ronnantes. Il se proposait de répéter les mêmes expériences dans le vide, espérant avoir des relations plus simples.

C'est du reste la voie que j'ai suivie ici, comme on va le voir, mais je n'ai pas cru devoir déduire l'action calorifique de l'intensité du courant et de la résistance du fil; j'ai déterminé directement, par expérience, l'intensité lumineuse du fil métallique parcouru par un courant électrique et placé dans le vide, ainsi que la quantité de chaleur rayonnée pendant l'unité de temps, au moyen d'une pile thermo-électrique.

L'appareil qui a servi à ces observations est représenté *fig.* 2; il se compose d'une cloche MN reposant sur la platine d'une machine pneumatique et munie de trois tubulures E, F, N. Par la tubulure supérieure N, ainsi que par une des tubulures latérales E, on fait pénétrer deux tiges en cuivre CD, AB, de gros diamètre, au moyen de boîtes à cuir; la seconde de ces tiges est recourbée en B*b*, et à l'aide de pinces *a*, *b*, on peut tendre, dans l'intérieur de la cloche, un fil de platine *ab* de 7 à 8 centimètres de longueur, de façon qu'il se maintienne dans la position verticale. Les deux tiges AB, CD servent à transmettre un courant électrique au travers du fil *ab* de manière à porter ce dernier au rouge, et le diamètre de ces tiges est tel (7 à 8 millimètres), qu'elles ne s'échauffent pas par l'action du courant, si ce n'est près des extrémités *a* et *b*.

Pour observer l'émission de lumière, on a fixé, devant la tubulure F, une glace à faces parallèles qui permet, dans la direction FO, d'étudier, au moyen du photomètre, l'intensité des rayons lumineux qui émanent du fil incandescent. Pour étudier le rayonnement calorifique, on a placé près du fil une pile thermo-électrique P de Nobili et Melloni de 25 éléments, de manière à ce que la partie centrale du fil soit éloignée de la face de la pile de 4 à 5 centimètres au moins et de 8 à 10 au plus. Deux petites colonnes en cuivre G et H, qui traversent des morceaux d'ivoire fixés

dans la platine M de la machine pneumatique, mettent en relation les deux pôles de la pile thermo-électrique avec les deux extrémités d'un appareil rhéométrique placé à une certaine distance de la cloche.

A l'aide de la machine pneumatique, qui est en relation avec la platine au moyen du tube R, on peut raréfier l'air jusqu'à 1 millimètre de pression de mercure. Lorsqu'on échauffe le fil *ab* par le courant d'une pile, on fait passer ce même courant dans le fil d'une boussole des sinus, de façon à connaître l'intensité du courant depuis le moment où le fil s'échauffe jusqu'à l'instant où il fond par suite d'une incandescence trop vive. D'un autre côté, à l'aide d'un rhéostat introduit dans le circuit et de la boussole des sinus, on peut évaluer, dans chaque cas, la résistance du fil *ab* par rapport à celle du circuit total, en prenant pour unité la résistance du fil au commencement de l'expérience.

Quant au courant thermo-électrique développé dans la pile P et provenant de la différence de température des surfaces de cette pile, laquelle dépend de la chaleur émise directement par les différents points du fil *ab*, il passe dans le fil enroulé autour du magnétomètre, de sorte que les indications de ce dernier appareil donnent immédiatement l'intensité du courant électrique produit. On observait l'intensité du courant thermo-électrique, lorsque, le courant qui circule dans le fil *ab* étant constant, l'indication du magnétomètre était constante. Or, comme l'état stationnaire était atteint lorsque la pile thermo-électrique perdait par rayonnement dans l'enceinte autant qu'elle recevait du fil *ab*, et que, la différence de température des faces de la pile étant peu considérable, on peut admettre sensiblement que cette perte est proportionnelle à l'excès de leur température sur celle de l'air ambiant, dès lors, les indications du magnétomètre qui donnent l'intensité du courant étant également proportionnelles aux différences de température des faces de la pile, ces indications donnent la mesure de

la quantité de chaleur émise dans l'unité de temps par le fil incandescent *ab*. Du reste, les résultats qui vont être indiqués plus loin servent à montrer qu'il en est sensiblement ainsi.

On pouvait craindre que l'expérience ayant quelque durée, la température de la cloche vînt à s'élever peu à peu et que la régularité des indications du magnétomètre n'en fût atteinte ; mais, ayant opéré en enveloppant la pile thermo-électrique P dans une seconde enveloppe en métal poli, on n'a pas trouvé de différence appréciable, ce qui montre que l'élévation de température de l'enceinte se fait sentir à peu près de la même manière sur la cloche et dans la pile thermo-électrique, mais que les indications de cette dernière, pour une intensité déterminée d'un courant électrique qui passe dans *ab*, n'en sont pas très-notablement affectées.

Du reste, en face de la direction de la pile thermo-électrique P et de l'autre côté du fil incandescent *ab*, on a placé une lame de cuivre poli pour éviter toute émission calorifique des parois du verre de la cloche sur la pile.

Les résultats suivants ont été obtenus avec un fil de platine dont on a déterminé à chaque instant la résistance à la conductibilité en prenant, dans chaque cas, non seulement la déviation donnée par la boussole des sinus, quand le fil était dans le circuit, mais encore la déviation quand, toutes choses restant égales d'ailleurs, le fil de platine était placé hors du circuit. On obtenait aisément ce résultat en joignant les deux tiges A et C de l'appareil au moyen d'un fil de cuivre très-gros et très-court.

EXPÉRIENCE DU 3 JUILLET 1861. — *Fil de platine de* $0^{mm},215$ *de diamètre.* — *Pile de Bunsen de 4 couples.*

ÉLÉMENTS RELATIFS AU FIL DE PLATINE PARCOURU PAR UN COURANT ÉLECTRIQUE.					DÉVIATION donnée par le magnétomètre ou intensité du courant thermo-électrique.	RAPPORT de la déviation M au produit P.	OBSERVATIONS.
Angle de la boussole des sinus.	Sinus ou intensité du courant.	Sinus carré	Résistance à la conductibilité du fil de platine.	Produit P de la résistance par le carré de l'intensité du courant.			
20°.26′	3,4912	12,1883	0,0838	1,0214	11,3	11,063	
24.10	4,0939	16,7600	0,0990	1,6592	19,1	11,518	Le fil de platine commence à rougir.
26.50	4,5139	10,3760	0,1320	2,6896	31,0	11,626	
28.40	4,7997	23,0370	0,1550	3,5707	37,8	10,586	
33. 1	5,4488	29,6900	0,1787	5,3056	58,9	11,101	
37.30	6,0876	37,0590	0,1988	6,6675	87,0	13,048	
40.53	6,5452	42,8400	0,2125	9,1035	104,5	11,479	
45.25	7,1223	50,7270	0,2505	12,7071	134,0	10,624	Quand le magnétomètre marque 139, le fil de platine fond.

On voit, d'après cela, que les nombres qui représentent l'intensité du courant thermo-électrique sont sensiblement proportionnels au produit du carré de l'intensité du courant qui parcourt le fil de platine par la résistance à la conductibilité de ce fil. Or, si l'on remarque que la quantité de chaleur développée à chaque instant dans le fil est précisément proportionnelle à ce produit, on doit en conclure que les intensités du courant thermo-électrique données par la pile thermo-électrique sont directement proportionnelles à la quantité de chaleur qui est dégagée dans le fil de platine incandescent pendant l'unité de temps, mais pourvu que ce dernier fil soit placé dans le vide.

Ainsi, l'on peut considérer l'intensité du courant thermo-électrique comme indiquant la quantité de chaleur développée pendant l'unité de temps, par un courant électrique parcourant le fil de platine placé dans le vide; en évaluant

donc cette intensité quand le courant électrique varie, puis d'un autre côté en déterminant, à l'aide du photomètre, l'intensité lumineuse des rayons d'une réfrangibilité déterminée, des rayons rouges, par exemple, on peut comparer l'émission de chaleur avec l'émission de la lumière rouge.

On a vu, dans le paragraphe précédent, que la loi d'émission de la lumière homogène par le platine était assez régulière pour que l'on pût déduire la température de ce corps de l'intensité de la lumière émise, pourvu que certaines constantes relatives à la source lumineuse fussent déterminées à l'avance. Si donc on a recours à la formule qui va être indiquée ci-après, il semble que l'on puisse avoir à chaque instant la température du fil de platine. Mais il faut admettre alors que tous les points du fil incandescent ont simultanément la même température à l'intérieur et à l'extérieur, ce qui n'est probablement pas; il est possible, au contraire, que les points situés à l'intérieur du fil aient une température plus élevée que celle de la surface qui rayonne. Le nombre que l'on détermine de cette manière doit donc se rapporter à la surface extérieure du fil. Ce qui tend à le faire croire, c'est que, si l'on cherche, en graduant l'intensité du courant électrique qui traverse un fil métallique d'argent, d'or, de platine, quelle est l'intensité lumineuse à l'instant de la fusion, on devrait avoir la température de fusion de ces métaux : or, pour l'argent et l'or, comme nous nous en sommes assuré, on a un chiffre trop bas. Il est donc probable que pour le platine il en est également ainsi. D'après cela, le nombre auquel on est conduit par ce moyen, pour déterminer la température de fusion du platine doit être inférieur à celui qu'on devrait avoir. On verra dans le paragraphe suivant quelle est la limite possible de la température de fusion de ce métal. Doit-on expliquer ainsi ce fait que la fusion d'un fil métal- par l'action d'un courant électrique paraît avoir lieu température plus basse que celle où elle se produit

dans un foyer calorifique? C'est ce que l'on ne saurait affirmer d'après ces seules déterminations expérimentales.

Quoi qu'il en soit, on a réuni dans le tableau suivant l'intensité de la lumière rouge émise par un fil de platine rendu incandescent par un courant électrique qui augmente d'intensité jusqu'à la fusion du métal, ainsi que l'action du courant électrique de la pile thermo-électrique qui reçoit le rayonnement calorifique émané du fil. Ce fil, bien entendu, est placé dans le vide.

La température de la surface extérieure du fil est donnée par la loi d'émission de la lumière homogène des corps incandescents, c'est-à-dire que si T est la température cherchée, I l'intensité lumineuse, on a

$$\log\left(\frac{I}{a}+1\right)=b\,(T-500).$$

Dans les expériences on a eu pour les rayons rouges :

$$b=0,004614,\quad \log\frac{I}{a}=2,1728000,\quad \text{d'où}\quad \frac{I}{a}=148,87.$$

Toutes les fois que la valeur de l'intensité lumineuse I dépasse 7 à 8 unités, on peut négliger l'unité devant $\frac{I}{a}$, et l'on a, en simplifiant :

$$T=970^\circ,92+216,73\log I.$$

	PHOTOMÈTRE (Lumière rouge.)			MAGNÉTOMÈTRE.		
	Angle du photomètre.	Logarithme de I.	Intensité lumineuse I.	Intensité du courant thermo-électrique M.	Température T de l'extérieur du fil déduite de l'intensité de la lumière émise.	OBSERVATIONS.
	"	"	"	25,0	Environ 500°	La surface du fil est au rouge naissant.
	"	"	"	36,0	"	Les rayons émis par le fil traversent le verre vert.
	"	"	"	42,5	"	Les rayons émis traversent le verre bleu (1).
Expérience du 14 janvier 1862 avec la lumière rouge.	90°?	0	1	91,0	970,9	
	53.15	0,1924598	1,558	105,0	1012,6	
	43 10	0,3297318	2,137	115,0	1042,4	
	36. 5	0,4598264	2,883	127,5	1070,6	
	29.45	0,6086576	4,061	135,0	1102,8	
	27.30	0,7111888	5,142	142,5	1115,0	
	24.25	0,7673236	5,852	167,0	1137,2	
	16.10	1,1105606	12,899	190,0	1211,8	
	11.15	1,4195286	28,274	220,0	1278,6	
	8.45	1,6356080	43,212	245,0	1325,6	
	"	"	"	25,0	Environ 500°	Le fil de platine paraît rouge naissant.
	83.30	0,0056014	1,013	92,0	972,1	
	40.55	0,3675696	2,331	113,5	1050,6	
	12.25	1,3350446	21,630	202,5	1260,0	
	8.55	1,6193492	41,625	236,0	1321,9	
	7.30	1,7686046	58,695	280,0	1354,2	
18 janvier 1862.	4.45	2,1638532	145,835	352,0	1440,0	
	4.00	2,3128310	205,510	"	"	Le fil de platine a fondu pendant la lecture de la détermination précédente; mais peut-être l'intensité lumineuse est-elle un peu plus forte et le photomètre donne-t-il 4°.

(1) Ces verres ont servi aux expériences citées dans le paragraphe précédent.

D'après ce que l'on a vu plus haut, les valeurs de M représentent les quantités de chaleur émises dans l'unité de temps par le fil de platine; mais les valeurs de T ne doivent se rapporter qu'à la surface extérieure du fil. Si la formule qui exprime la vitesse du refroidissement des corps placés dans le vide s'appliquait encore à ces températures élevées on devrait avoir pour cette vitesse

$$V = A a^{\theta} (a^{T} - 1),$$

θ étant la température de l'enceinte, A et a deux coefficients dont l'un a est constant, et l'autre A dépend du pouvoir émissif du corps; la quantité totale de chaleur émise étant proportionnelle à la surface S du corps qui se refroidit, à sa capacité calorifique C et à la vitesse du refroidissement, on aurait donc

$$M = ACS a^{\theta} (a^{T} - 1).$$

Or, C et S, et probablement A, étant fonction de la température, on voit qu'il est difficile de s'assurer si les résultats des expériences sont représentés par cette expression; en effet, si l'on admet que dans cette formule on ait

$$Q = ACS a^{\theta},$$

Q étant une fonction de la température, on aurait pour quelques-unes des valeurs de la dernière expérience, d'après la formule

$$M = Q (a^{T} - 1),$$

a étant égal à 1,0077 :

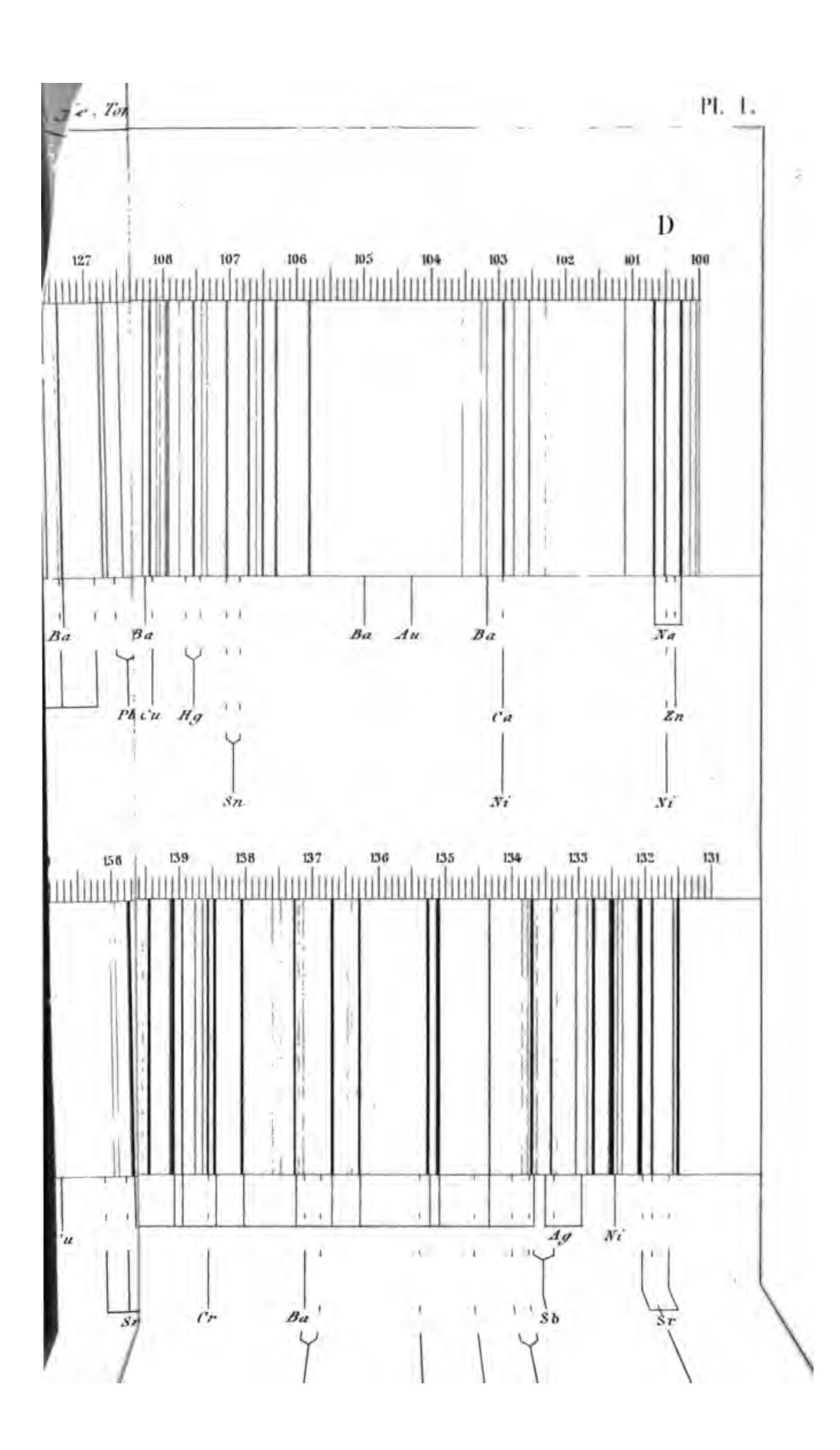
INTENSITÉ du courant thermo-électrique ou valeur de M.	TEMPÉRATURE T.	VALEUR de $Q = \frac{M}{a^T - 1}$.
25,0	500	0,55260
92,0	972	0,05337
202,5	1250	0,01290
280,0	1354	0,00867
352,0	1440	0,00564

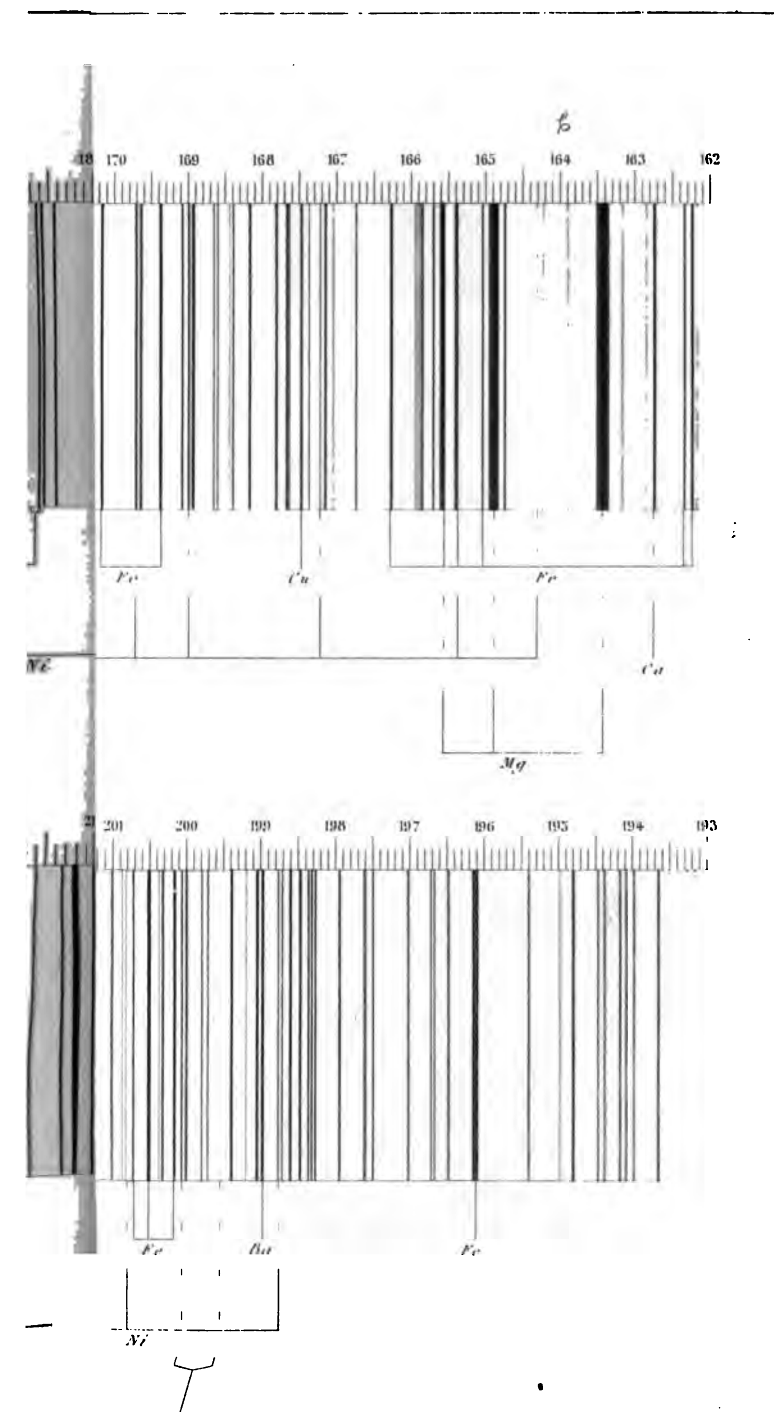
c'est-à-dire que la valeur de Q décroîtrait à mesure (la température s'élèverait, et cela d'une manière très- pide. Mais il est certain que la formule du refroidissem ne s'applique plus entre des limites de température a élevées, et que dès lors les suppositions précédentes peuvent plus avoir lieu.

Si l'on compare la quantité M de chaleur émise dans l nité de temps à l'intensité de la lumière émise par les ray de couleur homogène, on reconnaît qu'à partir de la lin de 480 à 490°, à laquelle les rayons lumineux commenc à être émis, l'intensité lumineuse des rayons rouges cı beaucoup plus rapidement que la quantité de chaleur, s qu'il y ait aucune loi simple qui lie ces deux quanti l'une à l'autre. Entre les limites des expériences, si l nomme m la quantité de chaleur rayonnée au moment le corps devient lumineux, on aura sensiblement

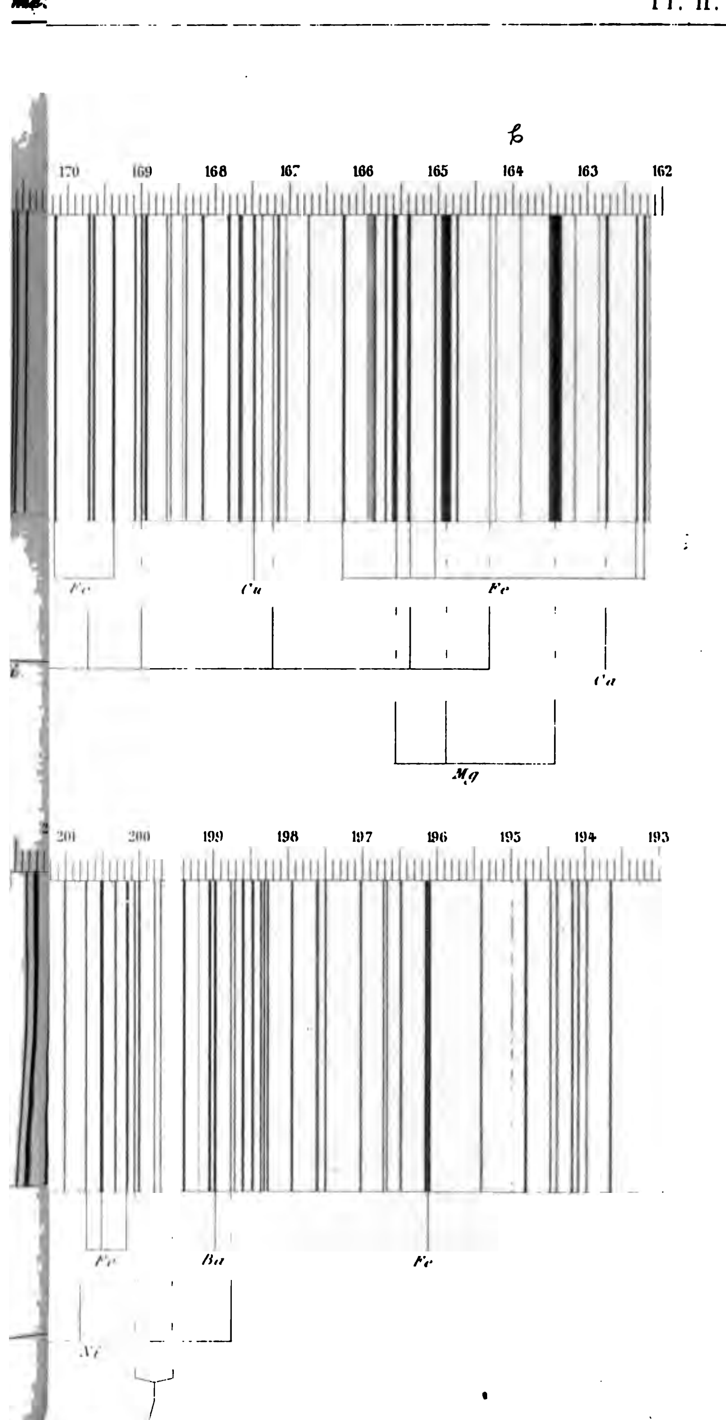
$$I = B(M - m)^3,$$

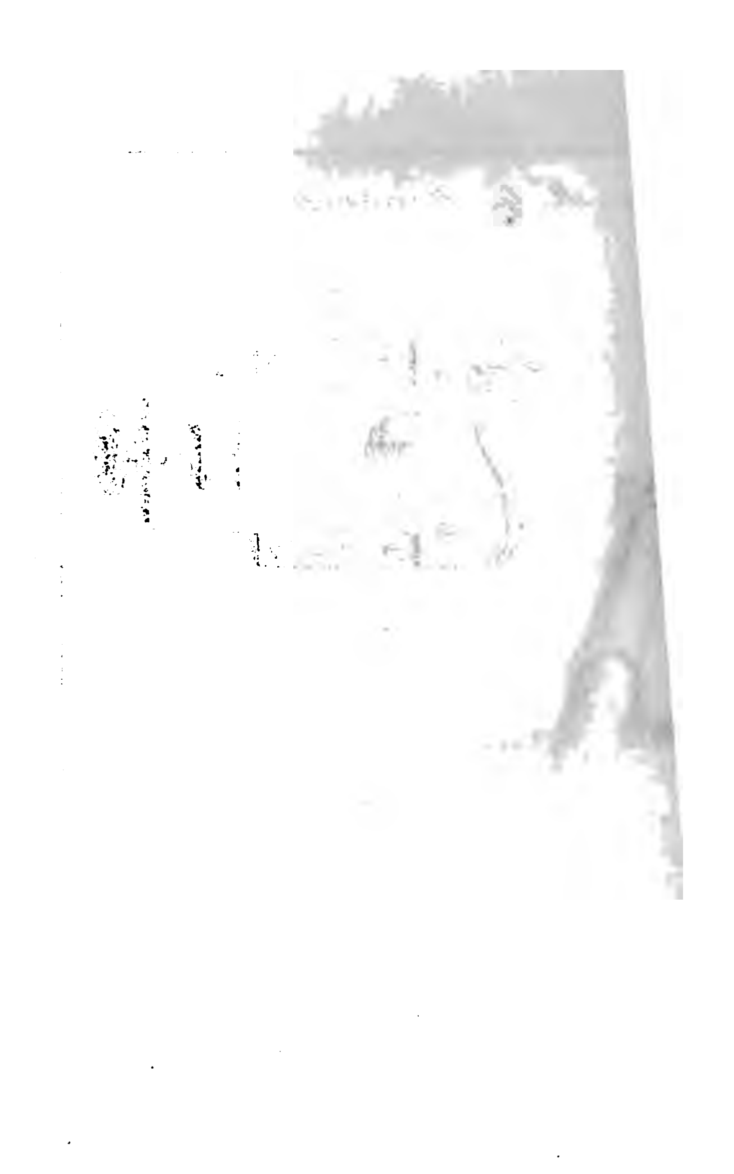
B étant un coefficient constant. D'après les résultats p cédents, on aurait $\log \frac{1}{B} = 5,42379$, c'est-à-dire qu'au d de 500° l'intensité lumineuse des rayons rouges croîtı presque aussi rapidement que le cube de la quantité de c leur émise. Il est évident que si l'on pouvait estimer quantité totale de la lumière émise, cette augmentation


D
127
108
107
106
105
104
103
102
101
100
Ba
Ba
Ba
Au
Ba
Na
Pb
Cu
Hg
Ca
Zn
Sn
Ni
Ni
138
139
138
137
136
135
134
133
132
131
Ag
Ni
Sr
Cr
Ba
Sb
Sr

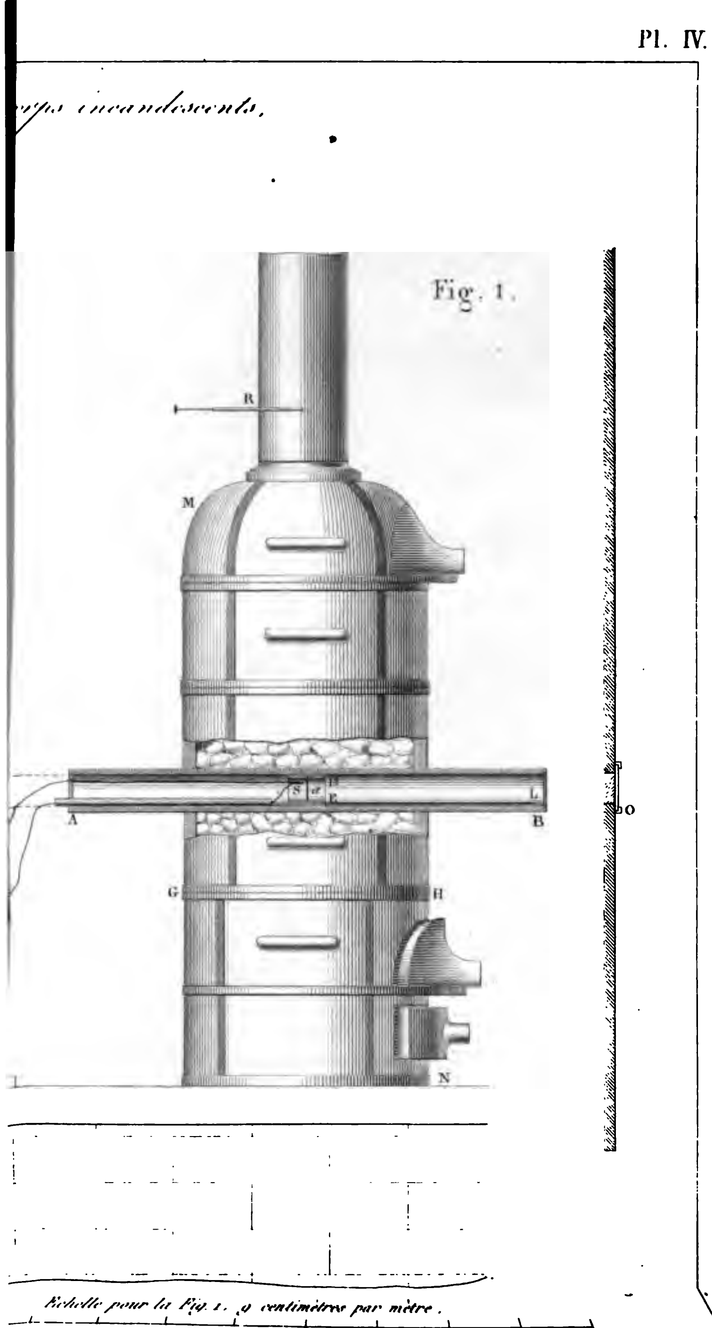

b
18
170
169
168
167
166
165
164
163
162
Fe
Cu
Fe
Ni
Ca
Mg
201
200
199
198
197
196
195
194
193
Fe
Ba
Fe
Ni




b
170
169
168
167
166
165
164
163
162
Fe
Cu
Fe
Ca
Mg
201
200
199
198
197
196
195
194
193
Fe
Ba
Fe
Ni



...rps incandescents.



Echelle pour la Fig. 1. 9 centimètres par mètre.

Dulos sc



rait plus rapide encore, puisqu'à mesure que la température s'élève, de nouveaux rayons lumineux s'ajoutent à ceux qui sont émis à une température plus basse.

La détermination de la quantité totale de lumière émise par le fil de platine ne saurait avoir lieu avec exactitude, car la couleur de cette lumière change à mesure que la température s'élève, et l'on rencontre les mêmes difficultés que celles qui s'étaient présentées quand on a voulu comparer la quantité totale de la lumière émanée d'un corps incandescent placé dans un foyer de chaleur. Néanmoins, malgré l'erreur que l'on peut commettre, je rapporterai la quantité totale de lumière rayonnée par des fils de platine rendus incandescents dans le vide, comparée à la quantité de chaleur émise et mesurée comme il a été dit plus haut.

Les intensités ne sont pas évaluées en faisant varier l'intensité de la lumière émanée du fil de façon à la rendre égale à celle rayonnée par la lampe, mais bien en faisant varier celle de la lampe pour la rendre égale dans chaque cas à celle du fil. Le mode d'opérer est donc différent du précédent, et peut-être moins précis.

	PHOTOMÈTRE. (Toute la lumière émise.)			MAGNÉTOMÈTRE.	OBSERVATIONS.
	Angle.	Logarithme de I.	Intensité lumineuse I.	Intensité du courant thermo-électrique M.	
juin 1861.	"	"	"	16,2	Le fil de platine n'est rouge.
	"	"	"	18,9	Quelq. points rouges (5
	"	"	"	36,0	Rouge sombre.
	"	"	"	61,4	Orangé.
	7°.10′	2,1921250	155,64	68,0	
	10.30	2,5212660	332,10	84,0	
	27.20	3,3239404	2108,35	107,1	
	37.05	3,5606000	3635,80	126,0	
	"	"	"	145,0	Le platine fond.
3 juillet 1861. Fil de platine, diamètre $=0^{mm},215$.	"	"	"	19,1	Le fil de platine c mence à rougir (500
	0.50	0,3253616	2,12	31,0	
	2.45	1,3620866	23,02	37,8	
	15.40	2,8628572	729,23	58,9	
	67.55	3,9338032	8586,30	87,0	
	"	4,3590110	22857,00	104,5	
	"	4,7057700	50790,00	134,5	
	"	"	"	139,0	Le platine fond.
5 juillet 1861. Fil de platine, diamètre $=0^{mm},381$.	"	"	"	16,0	Le fil est rouge sombr peine visible.
	1.18	0,711567	5,15	40,0	
	5.35	1,9761668	94,66	64,4	
	15.50	2,8718160	744,42	95,0	
	23.55	3,2157836	1643,60	108,2	
	40.45	3,6295068	4260,95	128,0	
	71.25	3,9560012	9036,80	140,0	
	"	"	"	154,0	

On voit combien l'intensité lumineuse totale augmente on reconnaît en outre que cette augmentation est

plus rapide qu'en ayant seulement égard aux rayons rouges. En effet, si l'on appelle m la valeur de M au rouge naissant, l'intensité croît plus vite que $(M - m)^2$. Je n'ai pas trouvé d'expression exacte qui liât les valeurs de I et celles de M; cependant, les valeurs déduites de la formule

$$I = \frac{1}{a}\left(10^{b(M-m)} - 1\right),$$

dans laquelle a dépend des circonstances de l'expérience et $b = 0,025$, ne s'éloignent pas beaucoup des valeurs observées.

On voit que l'emploi des courants électriques, qui permet d'avoir une source calorifique et lumineuse variable d'intensité, ne conduit à aucune loi simple entre ces deux phénomènes, qui sont liés si intimement l'un à l'autre. Si l'on admet que la chaleur et la lumière émises par les corps incandescents sont dues à des mouvements vibratoires ne différant que par la vitesse, et qui, dans les circonstances actuelles, sont produits par le passage de l'électricité dans le fil de platine, on doit arriver à cette conséquence qu'ils reproduisent en équivalent un effet moléculaire dû au passage de l'électricité; mais on ne peut dire si le phénomène calorifique précède le phénomène lumineux, ou si ces deux phénomènes sont concomitants.

§ IV. — *Intensité de la lumière émise par les corps incandescents placés dans les sources calorifiques les plus vives.*

Il était intéressant de rechercher quelle était l'intensité de la lumière émise par les corps incandescents placés dans les sources calorifiques les plus vives, en s'attachant aux rayons d'une réfrangibilité déterminée, afin de comparer les effets produits à ceux qui ont lieu à des températures plus basses et pouvant être mesurés par les moyens indiqués précédemment. D'après ce qui a été dit plus haut, en se servant

du photomètre et en opérant avec les rayons rouges la comparaison des effets est très-simple.

Si l'on pouvait toujours observer simultanément, avec les différents corps que l'on étudie, une même substance comme le platine, la comparaison entre les effets obtenus serait facile; on le peut aisément jusqu'au point de fusion de ce métal, mais au delà cela n'est plus possible. On a bien vu que jusqu'à 1400° environ le platine, la chaux, la magnésie, le charbon avaient sensiblement le même pouvoir d'irradiation. En est-il de même à des températures plus élevées? C'est ce que l'on ne peut affirmer; mais, en supposant que cette égalité subsiste, on peut avoir une idée des plus hautes températures que l'on puisse produire, et l'on va voir que ces températures ne sont pas aussi élevées qu'on l'avait supposé.

Je rappellerai d'abord les résultats d'une expérience faite avec une lame de platine et un fragment de magnésie placés au milieu du fourneau représenté *fig.* 1, et dans laquelle la magnésie touchait à un morceau de cuivre rouge. Jusqu'à 1200° environ, les intensités lumineuses des rayons rouges émis par le platine et la magnésie ont été sensiblement égales, mais au delà de cette limite on a trouvé que la magnésie était moins lumineuse que le platine, et vers 1360° on a eu les résultats suivants :

	Log I.	Intensité lumineuse I.
Magnésie.....	1,5206596	33,164
Platine.......	1,8210784	66,233

En examinant ensuite le fragment de magnésie, on vit qu'il était imbibé de cuivre et d'oxyde de cuivre fondu, par conséquent le pouvoir d'irradiation $\frac{33,164}{66,233} = 0,5$ doit se rapporter au cuivre ou à l'oxyde en fusion, et non à la magnésie, qui donne, quand elle est pure, à peu près la même intensité lumineuse que le platine.

Afin de comparer entre elles les intensités lumineuses

sans que l'on ait besoin à chaque expérience de déterminer, à l'aide du fourneau et du couple thermo-électrique, la température correspondante à ces différentes intensités, j'ai reconnu qu'en visant avec la lunette droite du photomètre la partie la plus lumineuse de la flamme d'une lampe Carcel, montée toujours de la même manière, et la partie la plus lumineuse de la flamme d'une bougie, on avait dans chaque expérience, et à différents jours d'intervalle, des nombres très-peu différents, et que l'on pouvait régler les déterminations faites avec la lampe placée de côté, pour qu'elles se rapportassent toutes à la même unité. Ainsi, lorsque l'on a pour les déviations du photomètre avec les verres rouges dont on s'est servi :

	Angle mesuré sur le photomètre.	Log I.
Partie la plus lumineuse de la flamme de la lampe.......	8° 25′	1,6690902
Partie la plus lumineuse de la flamme de la bougie......	10° 20′	1,4524782

on peut sensiblement appliquer la formule (p. 125), et pour ces températures élevées on a

$$T = 970,92 + 216,732 \log I$$

Il faut se rappeler, en effet, que l'on a démontré antérieurement que l'intensité de la lumière émise par un corps placé dans la flamme d'un bec de gaz était la même, à égalité de température, que dans un tube échauffé au milieu d'un fourneau.

Il est facile, au moyen des prismes de Nicol fixés dans la lunette latérale du photomètre, de ramener les intensités lumineuses à donner les valeurs précédentes pour se placer dans les mêmes conditions expérimentales.

Les appareils étant ainsi réglés, on a disposé un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, d'après la forme indiquée par M. Debray (1), puis on s'est arrangé pour introduire

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 331.

dans la flamme l'extrémité d'une tige en platine qui n'a pas tardé à entrer en fusion ; on a visé à ce moment, au moyen du photomètre, sur la boule de platine en fusion, pour évaluer l'intensité lumineuse. On a opéré de même avec le fer, le cuivre rouge, puis on s'est servi de tiges de chaux, de magnésie, d'alumine, et l'on a eu les résultats suivants :

	MATIÈRES placées dans la flamme du chalumeau à gaz.	PHOTOMÈTRE.			TEMPÉRATURE calculée.
		Angle observé.	Logarithme de I.	Intensité lumineuse I.	
Expérience du 7 janvier 1862. RAYONS ROUGES.	Chaux vive. D'abord	1°.50'		977,04	1618,7
	Chaux vive. Puis	1.40	3,0726702	1182,15	1636,7
	Platine. Avant la fusion	3	2,5623996		1526,3
	Platine. Fond et bouillonne	2.15	2,8121034		1580,4
	Platine. Maximum observé	2	2,9143616		1602,3
	Fer. Effets lumin. tr.-variables d'intensité. Tige en fusion	4.10	2,2774334		"
	Fer. Excès d'oxygène	2.10	"	"	"
	Fer. Excès d'hydrog.	5. 0	"	"	"
	Fer. Gouttes d'oxyde.	3. 0	2,5623996		"
	Cuivre rouge. Inégalités tr.-grandes, lors de la fusion (intensité moyenne).	19.55	0,9353754	8,62	"
	Quartz fondant	6.50	1,8490402	70,64	"
	Alumine fondant et cristallisant	4.40	2,1792922	151,11	"
	Magnésie	1.10	3,3824118	2412,20	1704,0

Les expériences suivantes ont été faites plusieurs mois après les précédentes avec un second photomètre analogue …er, mais en prenant pour unité une autre intensité

lumineuse; on a d'abord visé directement sur les portions les plus lumineuses d'une lampe modérateur et sur celles d'une bougie; on a eu :

	Angle mesuré sur le photomètre.	Log I
Partie la plus lumineuse de la flamme de la lampe (rayons rouges)........	7°54'	1,7237450
Partie la plus lumineuse de la flamme de la bougie stéarique...............	9°47'	1,5394964

En appliquant la même formule que précédemment, mais en tenant compte de ces nouvelles intensités, on a pour la température l'expression

$$T = 955,56 + 216,73 \log I.$$

On a eu ensuite :

	MATIÈRES placées dans la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène	PHOTOMÈTRE N° 2. Angle observé	Logarithme de I	Intensité lumineuse I.	TEMPÉRATURE calculée.
	Chaux vive....................	1°.18'	3,2784330	"	1668,3
	Magnésie....................	1.19	3,2766000	"	1665,7
	Platine........................	2.22	2,7682170	"	1555,3
périences de nbre 1862.	Palladium......................	4.12	2,2705248	"	1447,6
	Fer.... { Effets lumineux variables; éclats par instants.	5.44	2,0008810	"	"
	Cuivre. { Effets lumineux très-variables d'intensité.	25.32	0,7309726	"	"

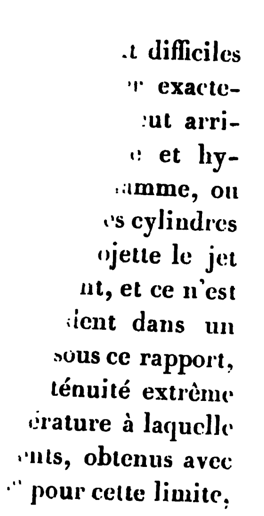
dans la flamme l'extrémité d'une tige en plati[illegible] tardé à entrer en fusion ; on a visé à ce mom[illegible] du photomètre, sur la boule de platine en [illegible] évaluer l'intensité lumineuse. On a opéré de [illegible] fer, le cuivre rouge, puis on s'est servi de t[illegible] de magnésie, d'alumine, et l'on a eu les résu[illegible]

	MATIÈRES placées dans la flamme du chalumeau à gaz.	PHO[illegible] Angle observé.	Lo[illegible]
Expérience du 7 janvier 1862. RAYONS ROUGES.	Chaux vive. D'abord.	1°.50'	
	Chaux vive. Puis.	1.40	3,0[illegible]
	Platine. Avant la fusion.	3	2,5[illegible]
	Platine. Fond et bouillonne.	2.15	2,8[illegible]
	Platine. Maximum observé.	2	2,9[illegible]
	Fer. Effets lumin. tr.-variables d'intensité. Tige en fusion	4.10	2,7[illegible]
	Fer. Excès d'oxygène	2.10	
	Fer. Excès d'hydrog.	5. 0	
	Fer. Gouttes d'oxyde.	3. 0	2,5[illegible]
	Cuivre rouge. Inégalités tr.-grandes, lors de la fusion (intensité moyenne).	19.55	0,9[illegible]
	Quartz fondant.	6.50	1,8[illegible]
	Alumine fondant et cristallisant.	4.50	2,[illegible]
	Magnésie..	[illegible]	[illegible]

Les expé[illegible]
après l[illegible]
au p[illegible]

a
on
di-
spé-
spé-
r des
par 2,
lumi-
n serait
1225°,
mo-élec-





t difficiles
r exacte-
ut arri-
e et hy-
amme, ou
es cylindres
ojette le jet
nt, et ce n'est
ient dans un
sous ce rapport,
ténuité extrême
érature à laquelle
nts, obtenus avec
pour cette limite,

qui doit donc être un peu trop faible; cependant cette valeur représente la température que prennent ces corps au moment où on les observe.

Lorsqu'on fait usage de la méthode photométrique employée ici pour l'évaluation des hautes températures, il faut admettre que la loi d'émission lumineuse, qui s'applique jusqu'à 1400°, se continue au delà; du reste, quel que soit l'effet physique auquel on ait recours pour comparer les températures, on est toujours obligé de faire une supposition du même genre.

Une autre difficulté se présente dans les évaluations photométriques : déjà, dans les expériences précédentes, on arrivait à des angles de 2° et de 1°, et comme à peine si l'on peut faire la détermination de ces quantités à 5 minutes près, l'erreur expérimentale que l'on commet devient de plus en plus forte. En supposant un angle de 1°, déterminé sur le cercle du photomètre, une différence de 5 minutes correspond à une différence de 15° à 16° de température centigrade. Pour l'atténuer, en observant des intensités lumineuses plus vives encore, il faut employer des écrans colorés absorbant la lumière, et comme on opère toujours avec les rayons d'une réfrangibilité déterminée, on ne craint pas de changer d'une manière sensible la nuance des rayons transmis. On s'est servi, pour les rayons rouges, de verres colorés par le protoxyde de cuivre et de la réunion d'un verre bleu de cobalt et d'un verre rouge, réunion, comme on le sait, qui ne laisse passer que le rouge extrême du spectre. La quantité de lumière qui passait à travers le premier verre rouge était les 0,0724 de la lumière rouge incidente; celle qui traversait l'écran mixte bleu et rouge était les 0,00706. D'un autre côté, à l'aide des prismes de Nicol ordinaires placés dans la lunette latérale du photomètre représenté *fig.* 3, on peut changer l'intensité de la lumière type suivant des rapports déterminés, et étendre encore les limites des effets à comparer.

thode, la température de son point de fusion, car ce métal se couvre d'oxyde ayant un pouvoir d'irradiation moindre que le métal lui-même. En tenant compte de cette circonstance, le point de fusion du fer pourrait être indiqué comme peu éloigné de celui du palladium et compris entre 1450° et 1500°. La fonte de fer, suivant sa composition, a un point de fusion moins élevé.

Avec le cuivre rouge, l'intensité lumineuse à l'instant de la fusion est assez faible; mais, comme ce métal se recouvre d'une couche d'oxyde et que l'oxyde de cuivre vers 1200° a un pouvoir d'irradiation moindre que celui du platine, on ne peut en conclure la température d'après la formule indiquée plus haut. Si l'on admet cependant que, dans ces expériences, le cuivre fondu se comporte comme dans les expériences citées plus haut, il faudrait multiplier la valeur des intensités lumineuses des deux tableaux précédents par 2, pour avoir un nombre capable de donner l'intensité lumineuse du platine à l'instant de la fusion du cuivre. On serait alors conduit à une température peu différente de 1225°, trouvée directement à l'aide du pyromètre thermo-électrique.

Si les températures de fusion des métaux sont difficiles à préciser, il est encore plus difficile d'indiquer exactement la limite de température à laquelle on peut arriver avec la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène; les corps qui sont plongés dans la flamme, ou même les points très-lumineux que présentent les cylindres en chaux ou en magnésie sur lesquels on projette le jet gazeux enflammé, s'échauffent, mais rayonnent, et ce n'est que quand ils reçoivent autant qu'ils perdent dans un temps donné que l'équilibre est établi; or, sous ce rapport, il faudrait donc un corps opaque d'une ténuité extrême pour se rapprocher de la limite de température à laquelle on peut parvenir. Les résultats précédents, obtenus avec la chaux et la magnésie, donnent 1700° pour cette limite,

Il peut se faire que l'étincelle électrique donne une température plus élevée; mais il n'a pas été possible, quant à présent, de la mesurer, vu le peu de durée des décharges électriques. En tout cas, on ne doit pas s'éloigner beaucoup de la limite précédente.

Déjà, comme on l'a vu précédemment, § I, les observations faites à l'aide des chaleurs spécifiques avaient permis de conclure que les températures n'étaient pas aussi élevées qu'on l'avait cru, sans indiquer jusqu'à quelles limites elles pourraient s'élever. Les recherches photométriques actuelles viennent confirmer cette manière de voir en indiquant les limites où l'on peut atteindre à l'aide des moyens physiques ou chimiques les plus puissants.

Résumé et conclusions.

En résumé, ce travail met en évidence les résultats suivants :

1° Le pyromètre thermo-électrique formé avec un couple platine-palladium est un des plus convenables pour l'évaluation et la comparaison des hautes températures, l'intensité du courant thermo-électrique développé à mesure que la température s'élève, suivant une loi assez régulière, et ne présentant pas ces variations inégales que l'on observe en faisant usage d'autres métaux. Dans ce travail se trouve une table donnant l'intensité du courant thermo-électrique pour des températures comprises entre 0° et 1250°, et même allant à 1450°. Cet appareil pourrait être utilisé dans les arts et dans un grand nombre de circonstances.

2° Les points de jonction des fils de platine et de palladium qui constituent le couple thermo-électrique étant placés dans un milieu dont la température peut être portée à des degrés plus ou moins élevés et qui reste constante pendant un certain temps, il est facile de suivre avec un photomètre d'une disposition particulière, l'émission de la lumière due à l'incandescence de ces points de jonction qui

constituent le couple, en même temps que l'on détermine l'intensité du courant électrique développé dans ces mêmes points, c'est-à-dire la température à laquelle l'incandescence a lieu. En plaçant également des corps à côté du couple thermo-électrique, on peut suivre concurremment l'intensité de la lumière émise par chacun d'eux.

3° L'intensité de la lumière d'une réfrangibilité déterminée (de la lumière rouge, par exemple), émise par un même corps opaque, tel que le platine, la chaux ou la magnésie, croît suivant les termes d'une formule exponentielle analogue à celle qui règle l'émission de la chaleur des corps échauffés placés au milieu d'une enceinte vide dont les parois sont à une température plus basse. Cette conclusion pouvait être prévue en raison de l'origine commune de la cause des effets calorifiques et lumineux.

La constante qui, dans cette formule, est analogue à la constante a de la formule du refroidissement, augmente avec la réfrangibilité, et est telle, qu'entre les rayons rouges et bleus le logarithme de a serait à peu près en raison inverse des longueurs d'onde des rayons émis.

4° L'intensité de la lumière émise par un corps dans une enceinte dont tous les points sont à la même température est indépendante de la proximité des parois de cette enceinte; par conséquent cette intensité est la même que si le corps, étant élevé à la même température, se trouvait isolé de toute matière rayonnante.

5° Tous les corps n'ont pas le même pouvoir d'irradiation à température égale; cependant les corps opaques tels que le platine, la chaux, la magnésie, le charbon, donnent peu de différences entre eux jusqu'à la fusion du platine.

6° Si l'on suppose que la loi d'émission de la lumière reste la même pour un même corps et pour des rayons d'une même réfrangibilité à mesure que la température s'élève au-dessus de la limite jusqu'à laquelle on l'a vérifiée, on

peut déduire la température du corps de l'indication donnée par le photomètre, et cela dans les circonstances où les autres pyromètres ne peuvent plus être appliqués. On est ainsi conduit à une méthode pyrométrique optique qui pourrait être facilement utilisée.

7° Les observations faites au moyen du pouvoir d'irradiation des corps opaques indiquent que le point de fusion du platine ne dépasserait pas 1600°, et que le charbon polaire de l'arc voltaïque, qui est une des sources lumineuses les plus brillantes par élévation de température que l'on ait observées, atteindrait 2070°. Les expériences faites antérieurement par M. Pouillet avec le pyromètre à air à réservoir en platine avaient permis de conclure que les températures les plus hautes n'étaient pas aussi élevées qu'on l'avait cru ; les recherches photométriques actuelles viennent à l'appui de cette conclusion, et indiquent les limites où l'on peut atteindre à l'aide des moyens physiques et chimiques les plus puissants.

8° Lors de l'incandescence des fils métalliques d'argent et d'or parcourus par un courant électrique, l'indication photométrique conduit à des nombres exprimant que la fusion des métaux a lieu à une température relativement plus basse que celle où elle se produit réellement sans l'intervention de l'électricité. Cet effet peut provenir de ce que les couches du fil, à l'intérieur et à l'extérieur, ne sont pas au même instant dans les mêmes conditions calorifiques, l'intérieur ayant une température plus élevée.

9° Si un fil de platine est porté à l'incandescence par un courant électrique, et que l'on compare la quantité de chaleur rayonnée à l'intensité de la lumière émise pendant le même temps, on trouve que cette intensité lumineuse croît beaucoup plus rapidement que la quantité de chaleur rayonnée, sans que les résultats des expériences conduisent à l'expression d'une loi simple.

Dans la suite de ces recherches, je m'occuperai de l'émission des rayons de lumière de diverse réfrangibilité suivant la température des corps incandescents, ainsi que des relations qui peuvent exister entre les phénomènes calorifiques et lumineux que présentent ces corps, et qui sont si essentiellement liés l'un avec l'autre.

DES EFFETS PRODUITS PAR L'INTRODUCTION DES MÉTAUX DU WOLFRAM, DANS LA FABRICATION DU BRONZE, DE LA FONTE ET DE L'ACIER;

PAR M. LE CAPITAINE CARON.

Par ordre de M. le Ministre de la Guerre, des études ont été entreprises au laboratoire de chimie du Dépôt central de l'artillerie dans le but de reconnaître et de constater l'influence que l'alliage des métaux du wolfram avec le bronze, avec la fonte et avec l'acier peut avoir sur la dureté et sur la résistance de ces métaux.

Voici le résultat des études faites à ce sujet.

Le minerai appelé *wolfram* est un tungstate de fer et de manganèse contenant :

Protoxyde de fer, de 0,156 à 0,138;
Protoxyde de manganèse, de 0,160 à 0,130;
Acide tungstique, de 0,684 à 0,732.

Il ne contient pas d'étain.

La seule mine exploitée en France (du moins à notre connaissance) appartient à M. Dubreuil et se trouve située à Puy-les-Vignes, près de Saint-Léonard, département de la Haute-Vienne.

Le minerai séparé de sa gangue (du quartz) est pulvérisé et grillé dans des fours à réverbère, afin de lui enlever en grande partie le soufre et l'arsenic qu'il peut contenir. Dans cet état, c'est-à-dire avant la réduction, il pourrait être livré au commerce au prix de 2^f,60 le kilogramme, mais on a reconnu qu'avant de l'employer il est nécessaire

de le réduire à l'état métallique, pour faciliter sa combinaison avec les métaux usuels. Pour arriver à ce résultat, on mélange le wolfram grillé avec une quantité de charbon plus que suffisante pour sa réduction, et on le chauffe dans des fours particuliers, à une température assez élevée et pendant un temps assez considérable pour que la réduction soit complète.

Le produit résultant de cette opération est vendu dans le commerce sous le nom de *wolfram réduit*; c'est, comme on le voit, un composé de

Tungstène,
Fer,
Manganèse,
Charbon,

si toutefois la réduction a été complète, et si, pendant le refroidissement, il n'y a pas eu réoxydation des métaux déjà réduits.

Le wolfram en cet état est livré par M. Dubreuil au prix de $4^f,50$ le kilogramme (1).

En comparant le prix de $2^f,60$ du kilogramme de wolfram grillé au prix de $4^f,50$ du kilogramme de wolfram réduit, on trouve que le prix de la réduction est de $2^f,90$ par kilogramme (déchet compris). Si l'on considère d'ailleurs que l'opération de la réduction est fort simple et a beaucoup d'analogie avec la cémentation du fer revenant au maximum à 5 francs les 100 kilogrammes, on ne peut se rendre compte du chiffre de $1^f,90$ représentant pour 1 kilogramme de wolfram le prix de la réduction opérée, puisque le déchet théorique évalué en francs ne doit être que de $0^f,55$ par kilogramme.

On reviendra plus tard sur ce fait qu'il était utile de constater ici.

---

(1) Pendant l'impression de ce Mémoire, rédigé au commencement de 1862, nous avons appris de M. Dubreuil que le wolfram réduit se vendait depuis peu au prix de $3^f,75$ le kilogramme. Il est probable que ce prix diminuera encore.

Bronze à canon.

L'artillerie ayant un intérêt tout particulier à augmenter la dureté du bronze à canon, sans en diminuer la ténacité, qui jusqu'ici a paru convenable, on a spécialement étudié l'alliage du bronze réglementaire avec des quantités variables de wolfram réduit. Des buchilles provenant du rayage d'une même pièce en bronze ont été fondues dans un creuset ordinaire avec des doses de wolfram depuis 2 $\frac{1}{2}$ jusqu'à 5 pour 100, limite au delà de laquelle l'alliage avait une ténacité bien inférieure à celle du bronze ordinaire. On a fondu aussi des buchilles de bronze additionnées de cuivre rouge avec 10 pour 100 de wolfram. Les lingots coulés dans une lingotière cylindrique en fonte, légèrement chauffée, avaient tous la même hauteur et le même diamètre, et par conséquent, sauf la température à laquelle ils ont été coulés et qui a dû varier dans des limites très-restreintes, ces lingots se trouvaient dans les mêmes conditions qu'un lingot pareil de bronze ordinaire coulé en même temps. Les lingots coulés ont été dressés au tour sur les deux faces planes et soumis à l'épreuve du mouton; le même poinçon conique a servi à mesurer la résistance à l'enfoncement, et le mouton, à quelques dixièmes de millimètre près, tombait toujours de la même hauteur.

Si l'on veut bien admettre que la dureté respective de chacun des alliages est proportionnelle au volume du métal déplacé par le poinçon, c'est-à-dire à la troisième puissance de l'enfoncement de ce poinçon dans le métal, on aura, pour la dureté de ces différents alliages, les nombres consignés dans le tableau suivant : chacun de ces nombres est la moyenne des résultats de plusieurs expériences.

NUMÉROS des essais.	MÉTAUX.	DURETÉ
1	Bronze à canon ordinaire, (100 cuivre et 11 étain)......	100,00
2	» 100, wolfram 2,5	106,40
3	» 100, » 5,0	113,40
4	» 100, » 5,0 { Fortement chauffé. }	113,40
5	Bronze 50, cuivre rouge 50, » 10,0 »	99,39
6	Fer doux..	124,15
7	Acier double, marteau non trempé......................	147,10

En examinant attentivement le tableau qui précède, on voit que la dureté du bronze va en augmentant avec la quantité de wolfram ajoutée (n° 1, n° 2 et n° 3); on voit aussi, par l'essai n° 5, dans lequel l'alliage à canon est réduit à 5 pour 100 d'étain, tandis que la dose de wolfram est de 10 pour 100, que la dureté a plutôt diminué qu'augmenté, ce qui permettrait de conclure, dès à présent, qu'il n'y aurait pas d'avantage à remplacer une partie de l'étain par du wolfram.

Les expériences exécutées sur le fer doux et sur l'acier à double marteau ont été faites dans le but de donner un point de comparaison extrême; elles permettent ainsi de constater que, par l'addition du wolfram, on ne peut atteindre dans le bronze la dureté du fer, si l'on veut conserver une malléabilité suffisante.

En procédant à l'examen des bronzes fondus avec du wolfram réduit, on a remarqué un fait utile à constater, parce qu'il est en contradiction avec les idées admises jusqu'ici sur les alliages du wolfram avec les métaux servant à composer le bronze.

Quelle que soit la température à laquelle on chauffe les alliages de bronze avec le wolfram, on remarque toujours dans les lingots coulés des grains plus durs et plus blancs

qui sont disséminés dans le métal et qu'on peut à juste titre considérer comme du wolfram réduit non altéré. Il devenait donc nécessaire de constater si l'alliage existait réellement et si la dureté plus grande des bronzes au wolfram tenait à la présence du tungstène disséminé dans le métal, ainsi qu'à la présence du fer et du manganèse qu'il contenait aussi. Pour y arriver, voici les expériences qu'on a faites : on a fondu, à une température très-élevée (point de fusion de l'acier doux), du cuivre pur avec du wolfram (5 pour 100), et, au lieu de couler le métal fondu, on l'a laissé refroidir tranquillement dans le creuset. Le culot obtenu ainsi a été cassé à la partie inférieure et à la partie supérieure; la cassure inférieure était grise ; à la loupe elle ne paraissait pas homogène, et le métal, assez dur d'ailleurs, se laminait fort mal; traité par l'acide nitrique, il a laissé un résidu métallique inattaquable à la température ordinaire, et se composant de tungstène, de fer et peut-être d'un peu de manganèse. A la partie supérieure, au contraire, le culot avait toutes les propriétés du cuivre presque pur, il se laminait très-bien, contenait de faibles quantités de fer, mais pas sensiblement de tungstène.

Un essai analogue a été fait avec de l'étain pur et du wolfram; on a obtenu les mêmes résultats, le bronze uni au wolfram se comporte de la même manière.

Ainsi, lorsqu'on chauffe avec du wolfram soit de l'étain, soit du cuivre, soit du bronze, si le refroidissement n'est pas très-brusque, presque tout le wolfram, dont la densité est plus grande, se rassemble à la partie inférieure de la masse, tandis que la partie supérieure en est complétement privée. Du reste, pour en être plus certain encore, on a essayé d'obtenir des alliages de tungstène pur avec le cuivre ou l'étain.

Dans ce cas, non-seulement les mêmes faits ont été observés, mais encore, en attaquant les culots par l'acide nitrique, on a retrouvé le tungstène à l'état cristallin qu'il

avait avant l'opération, ce qui indique de la manière la plus concluante que dans le métal il se trouvait mélangé et non allié.

Ces faits tendraient donc à prouver qu'il n'y a réellement pas alliage entre le tungstène, le cuivre et l'étain, et que l'introduction du wolfram dans le bronze ne peut donner un composé homogène dont la dureté soit attribuable à la présence du tungstène à l'état d'alliage.

Une considération d'un autre ordre tendrait encore à prouver, contrairement à l'opinion de Berthier (essais par la voie sèche), qu'il n'existe pas d'alliage de cuivre ou d'étain avec le tungstène.

Lorsqu'on attaque par les acides un alliage de tungstène et d'un métal auquel il est allié véritablement, comme le fer par exemple, il est remarquable que l'on retrouve le tungstène à l'état d'acide tungstique et non de tungstène métallique. Pourquoi, s'il y avait alliage entre le tungstène et le cuivre ou l'étain, ne retrouverait-on pas aussi le tungstène à l'état d'acide tungstique au lieu de le retrouver à l'état de tungstène métallique? Le mode d'attaque étant le même, s'il y avait alliage, on devrait, il semble, obtenir les mêmes résultats. Si le fer était seul dans ce cas, on pourrait croire à une exception; mais le nickel et le cobalt donnent lieu à la même réaction que le fer, lorsqu'ils sont alliés au tungstène.

De toutes ces expériences il semble résulter que le tungstène, ne s'alliant ni avec le cuivre, ni avec l'étain, ni avec le bronze, ne peut produire avec ce dernier qu'un alliage moins homogène encore, et surtout moins tenace que le bronze ordinaire. La dureté que le bronze acquiert par la fusion avec le wolfram tient à la présence du fer et du manganèse ainsi qu'à la dispersion dans le bronze d'un métal plus dur que lui; mais elle n'est pas assez grande pour qu'il soit utile d'introduire dans la composition du métal à canon un nouveau corps qui, par son application,

nécessiterait des changements radicaux dans le mode de fusion actuel (1).

Fonte.

L'addition du wolfram réduit, dans la fonte de fer, est loin de produire les mêmes effets que dans le bronze ; au lieu de diminuer, la ténacité augmente avec la dose de wolfram ; la dureté suit aussi la même proportion. Du reste, des expériences ont été faites à ce sujet par M. Tresca, sous-directeur du Conservatoire des Arts et Métiers, et nous ne pouvons mieux faire que de les rapporter en quelques mots.

Cinq barreaux de même provenance et de même échantillon, dans lesquels les proportions de tungstène variaient de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100, ont été soumis à des expériences de flexion dans lesquelles on a observé les flèches de courbure pour des charges variant de 8 en 8 kilogrammes, et qui ont été poussées jusqu'à 48 kilogrammes. On a reconnu que la résistance croissait d'une manière constante avec la proportion de tungstène, et qu'ainsi l'addition à faible dose de ce métal avait sur les propriétés de la fonte une influence marquée ; le grain de cette fonte était régulier, fin et grisâtre, et la cassure dénotait une grande homogénéité.

Il est clair, d'après ces expériences, qu'il y aurait avantage (2) à allier les fontes avec des doses de wolfram appropriées à leur qualité ; il reste à savoir si cette application ne serait pas limitée à certains cas particuliers où la fonte devrait avoir un maximum de ténacité et de dureté : sous ce rapport, l'industrie est bien plus compétente que nous pour juger la question.

Acier.

S'il y a quelques doutes sur l'effet utile du wolfram dans

(1) Le remplacement des fourneaux à réverbère par des creusets.
(2) Sous le rapport de la ténacité.

u la fonte, il n'en est pas de même pour l'acier, ne comprend pas pourquoi l'emploi de ce métal n'est lus répandu dans l'industrie, à moins que l'élévation prix du wolfram n'ait effrayé beaucoup de fabricants.

Lorsque l'on fond de l'acier avec des doses de wolfram souvent doivent varier, non-seulement avec la qualité cier qu'on veut obtenir, mais encore avec la qualité de r employé, on obtient toujours une augmentation de é et surtout de ténacité; le métal offre alors une cassure particulière à grains se[illegible] avec des effets brillants et és, qui permettent avec [illegible] peu d'habitude de reconnaître facilement à l'œil un [illegible]cier obtenu avec du wolfram sans avoir recours à un[illegible] analyse très-délicate d'ailleurs.

Ayant fondu de l'acier de cémentation de bonne qualité avec 5 pour 100 de wolfram réduit, nous avons obtenu un culot d'une dureté telle, que les outils servant à trancher le fer et l'acier s'émoussaient sur le métal rouge; et cependant ce métal se forgeait très-bien, mais en exigeant infiniment plus de force que l'acier ordinaire. Après le recuit, on a pu le limer facilement, mais il acquérait par la trempe une dureté extraordinaire, comparable seulement à celle des fontes blanches les plus dures.

Il est probable que cette espèce d'acier serait supérieure à celle qu'on a employée jusqu'ici pour la fabrication des coins de la monnaie, pour les cylindres de laminoir, et pour tous les objets qui ont besoin d'une dureté et d'une ténacité considérables.

Lorsque l'on emploie avec l'acier des doses moins fortes de wolfram, par exemple de 1 à 2 pour 100, les propriétés acquises par le métal sont les mêmes, mais moins développées; il est cependant à remarquer que pour obtenir avec un acier de qualité inférieure les mêmes résultats qu'avec un acier meilleur, il faut employer plus de wolfram dans le premier cas que dans le second.

Les aciers propres à la confection des limes et autres outils acquièrent notamment des qualités incontestables par l'addition de wolfram dans une proportion qui doit rarement s'élever à plus de 2 pour 100.

Il est une espèce d'acier dans laquelle l'introduction du wolfram réduit a une influence toute particulière, c'est l'acier fondu doux; cet acier devant nécessairement, à cause de ses propriétés, avoir une application journalière dans l'artillerie comme dans l'industrie, nous avons pensé qu'il serait utile d'entrer dans quelques détails à ce sujet.

Il y a déjà plus d'un an, des échantillons d'un acier doux particulier ont été apportés à l'atelier de précision de l'artillerie, et les qualités remarquables de ce métal ont engagé M. le colonel Treuille de Beaulieu, directeur de cet atelier, à l'employer pour la confection des tubes destinés à protéger le cuivre des grains de lumière des pièces de gros calibre (ces grains de lumière sont aujourd'hui adoptés par la marine). Cet acier avait la propriété de s'étirer à froid en tubes de dimensions quelconques; après l'étirage, surtout si le métal était trempé, le grain, d'une homogénéité parfaite, était fin et moiré, l'acier était devenu nerveux et offrait une résistance extraordinaire. C'est la seule modification apportée à ce métal par la trempe, car, après cette opération, sa dureté n'était pas augmentée sensiblement.

Depuis, des canons de fusil fabriqués avec cette même matière ont été présentés à l'atelier des modèles d'armes, et M. le capitaine Maldan, directeur de cet atelier, frappé de la beauté du métal, crut devoir essayer ces canons dans le but d'en constater la qualité. Voici le résultat des expériences qui ont fait l'objet d'un Rapport et que nous croyons devoir rappeler ici, pour donner une juste idée des propriétés de cet acier.

Un canon de fusil ayant les dimensions d'un canon de chasse ordinaire, après avoir été alésé à l'intérieur, fut essayé, d'abord avec 30 grammes de poudre et une balle

(

le bronze ou la fonte, il n'
et l'on ne comprend pas p
pas plus répandu dans l'
du prix du wolfram n'ai

Lorsque l'on fond de
qui souvent doivent va
de l'acier qu'on veut o
l'acier employé, on ol
dureté et surtout de
sure particulière à g
moirés, qui perme
naître facilement
fram, sans avoir
leurs.

Ayant fondu
avec 5 pour 10
culot d'une d
le fer et l'aci
dant ce mé
ment plus
a pu le l
une dur
des font

Il es
à celle
coins
tous
cons

L
la

Acier doux.

...nployée.......... 5 grammes.
...ne................ 0,0115
... dix-millièmes.
...le manganèse.

Acier dur.

... employée.......... 5 grammes.
...tène................ 0,0140
...28 dix-millièmes.
... de manganèse.

...he du tungstène a été faite par le procédé sui... a été indiqué par M. H. Deville.

...luit en tournures fines est attaqué par l'acide ...aporé à sec et calciné à la température la plus ...le (120 degrés environ), mais suffisante pour ...plus grande partie de l'acide. Le résidu broyé ...digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque pur ...endant plusieurs jours, et à 50 degrés environ. ...oir filtré, on évapore à sec, on grille au rouge et on ...n fait de nouveau digérer avec de l'ammoniaque, ...ne et on pèse de nouveau. L'ammoniaque, après fil... et évaporation, laisse un résidu d'acide tungstique. ...nt au manganèse, on a reconnu sa présence au moyen ... potasse qui s'est colorée en vert; mais les moyens de ...ge du manganèse sont trop incertains pour qu'on ait ...éterminer autrement la faible quantité de ce métal ...tenue dans l'acier.

...'après ces analyses, et bien que l'on puisse supposer ... faible le chiffre représentant le tungstène, il est bien ...lent que les aciers indiqués ci-dessus ont dû être ob...is avec des minerais contenant du wolfram, ou qu'ils ... été fabriqués de toutes pièces, en ajoutant du wolfram ...nt dans le creuset où s'opérait la fusion de l'acier.

.oir procédé analytiquement, nous avons pensé ..ait indispensable d'opérer synthétiquement en nt de produire nous-même un acier ayant l'aspect et opriétés des aciers en question. Ces essais n'ont jamais sur moins de 500 grammes de matière, et souvent expérimenter sur 3 kilogrammes d'acier fondu, le ce que les fourneaux du laboratoire du Co- s permettent d'obtenir en une fois.

ers tâtonnements nous ont conduit aux proportions antes. On a fondu, dans un creuset de terre et à une npérature excessivement él..ée, un mélange de :

Acier de cémentation très-carburé...	200	grammes.
Fer de bonne qualité.............	800	
Wolfram réduit..................	20	
	1020	grammes.

Le métal en fusion a été coulé dans une lingotière en fonte légèrement chauffée.

Les lingots ainsi obtenus dans toutes nos opérations étaient toujours sains et exempts de bulles, sauf à la partie supérieure. Ils se sont tous forgés sans difficulté et même ont pu être *ressués*, c'est-à-dire chauffés au blanc soudant.

La cassure du métal recuit était à grains fins et brillants, mais n'offrait aucun nerf; après la trempe, au contraire, le grain était devenu soyeux et moiré; au lieu de se casser net, sous le choc du marteau, il a pu être replié sur lui-même; il a été nécessaire, pour obtenir une cassure, de faire une incision de quelques millimètres dans la barre essayée. Enfin, tous les hommes compétents et les ouvriers chargés d'expérimenter cet acier ont été étonnés des propriétés singulières et vraiment remarquables de ce métal, qui ne ressemble en aucune façon aux aciers doux ordinaires. En somme, nous avons obtenu toutes les propriétés de l'acier que nous voulions reproduire, sauf la dureté, après la trempe, qui était un peu plus grande dans le nôtre. Cela

tient probablement à ce que la quantité d'acier de cémentation était encore trop forte par rapport à celle du fer, ou que la dose de wolfram était un peu trop grande.

Lorsque l'on a voulu obtenir de l'acier semblable à l'acier dur, il a suffi d'augmenter la proportion d'acier de cémentation, par rapport à celle du fer, sans changer la quantité de wolfram. On est arrivé ainsi et très-facilement, en employant toutefois certaines précautions, à reproduire des aciers ayant les caractères distinctifs suivants :

Dureté et ténacité considérables; cassure à grain très-fin et moiré, après la trempe, et quelquefois avant, pour les aciers vifs.

Les aciers obtenus avec les mêmes matières, mais sans addition de wolfram, ont été reconnus bien inférieurs sous tous les rapports.

Les résultats que l'on vient de rapporter ne paraîtront pas surprenants, si l'on veut bien se rappeler que les véritables damas, qui possèdent des propriétés particulières et si remarquables, contiennent toujours du tungstène. Tout le monde connaît aussi les beaux travaux de M. le duc de Luynes, qui est parvenu à reproduire l'acier Wootz en fabricant de toutes pièces des aciers auquel il ajoutait du wolfram.

En résumé, l'application du wolfram réduit à l'acier fondu nous paraît devoir amener une amélioration notable dans la qualité de toutes les espèces d'aciers, et notamment de l'acier doux. La dose nécessaire pour obtenir les qualités dont nous avons parlé n'étant pas considérable, et son application ne nécessitant aucun changement dans le mode habituel de fusion, l'emploi du wolfram n'entraînerait pas à une augmentation de prix assez grande pour faire reculer le consommateur.

Réduction économique du minerai de wolfram.

Ayant bien prouvé, du moins nous l'espérons, l'utilité

de l'application du wolfram à l'acier, nous avons dû rechercher le moyen de diminuer le prix du wolfram réduit.

Au commencement de ce Mémoire nous avons fait remarquer que le prix actuel du minerai de wolfram pulvérisé et grillé était de $2^{f},60$ le kilogramme et que le prix du wolfram était de $4^{f},50$. Or, pour obtenir 1 kilogramme de wolfram réduit, il faut $1^{k},27$ de wolgram grillé coûtant (à raison de $2^{f},60$ le kilogramme) $3^{f},30$; donc le prix de la réduction du minerai serait représenté par $4^{f},50 - 3^{f},30$, ou $1^{f},20$, non compris le déchet par la perte d'oxygène. Ce prix, qui nous a paru trop élevé, pourrait, comme on va le voir, être diminué sensiblement.

Il est facile d'expliquer l'exagération du prix représentant la réduction du métal. M. Dubreuil a jusqu'ici réduit lui-même son minerai; mais, malheureusement, il se trouve dans les conditions les plus défavorables pour y arriver économiquement. En effet, d'après les renseignements qui nous ont été donnés, la réduction se fait dans des caisses chauffées à la flamme de la houille, et ce combustible revient en moyenne à 50 francs la tonne rendue à Puy-les-Vignes, sans compter certains frais de transport qui augmenteraient encore ce chiffre. En comparant ce prix avec celui de 15 à 20 francs, prix de la tonne de charbon de terre employé dans quelques aciéries, on comprendra tout de suite que la première modification à introduire serait d'opérer la réduction du minerai, non pas sur les lieux mêmes, mais dans les usines qui doivent l'employer réduit. De plus, le système de fourneau employé par M. Dubreuil nous semble peu économique, et nous croyons qu'il serait facile de le modifier pour obtenir, avec une même quantité de houille, des températures beaucoup plus élevées; mais nous n'entrerons dans aucun détail à propos de ces fourneaux, puisque, comme on le verra plus loin, on peut s'en dispenser complétement.

La réduction du minerai de wolfram se faisant dans des

conditions particulières, et les oxydes pouvant offrir une certaine résistance à la décomposition, nous avons dû d'abord chercher à nous rendre compte de la température nécessaire pour la réduction. La quantité de charbon à mélanger avec le minerai n'est pas indifférente; elle doit être presque le double de ce qui serait suffisant. Après bien des essais qu'il serait superflu de rapporter ici, voici ce que nous avons remarqué. Nous ferons observer que les chiffres que nous donnons n'ont rien de bien absolu, pas plus que la température, mais que cependant il ne serait pas prudent de s'en trop écarter, si l'on voulait obtenir des résultats identiques dans l'emploi du wolfram réduit pour la fabrication de l'acier.

La température nécessaire pour opérer la réduction du wolfram par le charbon est à peu près la même que pour la cémentation du fer; néanmoins, pour obtenir, un produit bien régulier et d'un emploi commode, nous croyons qu'il y aurait avantage à employer une température plus élevée. Nous dirons plus loin quelle en est la raison.

D'après nos recherches, il nous a paru certain que la température nécessaire et suffisante pour une bonne réduction n'atteignait pas le point de fusion de l'acier. Supposons donc que la réduction du minerai grillé se fasse dans un creuset à fondre l'acier, ainsi que dans les mêmes conditions, et voyons quel sera le prix du kilogramme de wolfram réduit, en y comprenant le prix du wolfram grillé, le déchet par la perte d'oxygène, et le prix de la réduction, qui se trouvera égal à celui de la fusion de l'acier estimé au maximum à $0^{f},20$ par kilogramme, tous frais compris.

Les creusets à fondre l'acier à la flamme de la houille ont environ $0^{m},60$ de hauteur et un diamètre de $0^{m},12$ en moyenne, ce qui leur donne une capacité de 6 à 7 litres, capacité que, pour le cas actuel, on porterait facilement à 10 litres sans le moindre inconvénient. Ces creusets contiennent 20 kilogrammes environ d'acier dont la fusion,

à raison de $0^f,20$ par kilogramme, revient à 4 francs par creuset. En remplaçant l'acier contenu dans ce creuset par un mélange convenable de wolfram grillé et de charbon, voyons combien ce creuset pourra contenir du mélange à chauffer dans les mêmes conditions que l'acier.

D'après des expériences que nous avons faites et les renseignements fournis par M. Dubreuil, la proportion de 25 pour 100 de charbon de bois pulvérisé nous semble la plus convenable pour la réduction du minerai (théoriquement il ne faudrait que 16 pour 100).

1 litre de wolfram grillé et de 25 pour 100 de charbon pèse $1^k,660$ environ; il contient 1,300 de wolfram.

La capacité du creuset étant de 10 litres, il contiendra $16^k,600$ dont la réduction coûtera par suite 4 francs comme les 20 kilogrammes d'acier.

Mais $16^k,600$ du mélange ne contiennent que $13^k,300$ environ de wolfram grillé, qui, eux-mêmes, ne contiennent que $10^k,500$ de métal, puisqu'il perd 21 pour 100 de son poids par l'expulsion de l'oxygène.

Le prix de 4 francs pour le chauffage du creuset et frais divers s'applique donc à $10^k,500$ de wolfram réduit, ce qui porte le prix de la réduction par kilogramme à $0^f,38$, mettons 40 centimes.

Voyons maintenant quel est le prix du poids de wolfram grillé que contient 1 kilogramme de wolfram réduit.

1 kilogramme de wolfram grillé contient en métal les $\frac{79}{100}$ de son poids; par conséquent il faudra $1^k,270$ de ce minerai pour obtenir 1 kilogramme de wolfram réduit.

1 kilogramme de wolfram grillé coûte, comme nous l'avons déjà dit, $2^f,60$; par conséquent, $1^k,270$ coûteront $3^f,30$ qui seront le prix du kilogramme de métal; en ajoutant à $3^f,30$ le prix de la réduction que nous avons calculé plus haut, et qui est de $0^f,40$, nous aurons pour le prix du wolfram réduit $3^f,70$.

On voit que ce chiffre est assez éloigné de $4^f,50$, prix ac-

tuel du wolfram réduit, mais il ne faut pas croire que ce prix de $3^f,70$ soit un minimum donné par la théorie; loin de là, dans toutes les opérations de réduction que nous avons faites, nous avons toujours retrouvé exactement le wolfram et le charbon que nous avons mis en trop; ce dernier était combiné avec le métal, lorsque la température employée à la réduction avait été très-élevée, ou bien il se trouvait en partie dans son état primitif, si la température avait été moins forte, mais jamais aucune perte sensible n'a été remarquée. Nous croyons de plus que le temps de chauffe et la température employés pour la fusion de l'acier sont plus que suffisants pour obtenir la réduction complète du wolfram, et il est indubitable, suivant nous, qu'il serait possible d'obtenir encore une diminution dans le prix de cette réduction. Nous croyons même qu'en employant des appareils et des procédés analogues à ceux qui servent pour cémenter le fer, on arriverait à des prix bien plus faibles encore et se rapprochant de 5 francs les 100 kilogrammes.

Le wolfram de M. Dubreuil ne nous semble pas chauffé suffisamment; c'est un mélange de wolfram réduit et de charbon. Avec une température plus élevée, le charbon se combinant complétement avec le métal donne un corps plus compacte et beaucoup moins oxydable. Cette dernière qualité est très-importante, car dans la fabrication des aciers au wolfram une grande quantité de ce métal s'oxydant avant la fusion de l'acier passe dans la scorie et se trouve dès lors sans effet. Les analyses viennent confirmer le fait, car dans les aciers dont il a été question nous n'avons jamais retrouvé qu'une très-faible partie du tungstène et du manganèse que nous y avions mis.

Conclusion.

En résumé, en laissant de côté l'application du wolfram au bronze, qui ne nous paraît pas susceptible d'être em-

[illegible], et sans nous prononcer sur l'uti-
[illegible] à [illegible] les fontes par une addition
[illegible] pouvoir en toute sécurité re-
[illegible] l'emploi de ce métal pour donner
[illegible] sans aucun doute appréciées
[illegible]. En suivant à peu près les prescrip-
[illegible] et en opérant comme nous
[illegible] n'aurait à subir au maximum
[illegible] de 7 à 8 francs les 100 kilogrammes,
[illegible] réduit, augmentation
[illegible] par rapport au bénéfice qui en ré-
[illegible].

[illegible] DE LA MORPHINE [illegible] DE CET ALCALOIDE (1);

[illegible] C. DECHARME,
[illegible] physiques.

[illegible] DE LA MORPHINE.

[illegible] la morphine présente les [illegible] symétrie qu'elle puisse [illegible] irrégularités qu'on rencontre [illegible] disparu; tous les vides sont [illegible] remplies, les lignes de [illegible] les hémitropies parfaitement [illegible]

---

(1) [illegible] Mémoire sont extraits, en résumé, [illegible] docteur ès sciences physiques (soutenue le [illegible] de Nancy), ayant pour titre : *De [illegible], de l'identité de sa morphine avec [illegible] nouveaux de morphine.*
[illegible], l'opium indigène, son extraction, [illegible] j'ai vérifié, par tous les moyens que la [illegible] l'identité de la morphine de l'une et [illegible] té sur les propriétés physiques, [illegible]

Au contraire, lorsque les cristaux de morphine ont pris naissance au sein d'une dissolution renfermant des matières étrangères qui sont venues apporter quelque trouble dans le travail de solidification, ils affectent souvent des formes particulières, dissymétriques, qui laissent voir des traces évidentes de leur structure interne.

C'est donc sur les cristaux de morphine plus ou moins impure qu'il convient d'étudier les figures variées que présente l'alcaloïde; c'est au milieu de ces sortes d'ébauches qu'on peut *prendre*, en quelque sorte, *la nature sur le fait*.

Suivant cet ordre d'idées, j'ai d'abord examiné les figures variées que présente la morphine plus ou moins impure dans les cristaux isolés et dans ses macles selon la provenance de l'opium qui la fournit, suivant la nature et la température du dissolvant, suivant la présence ou l'absence, la quantité et l'origine des matières étrangères mêlées naturellement ou artificiellement à la dissolution. Ensuite j'ai étudié les cristaux de l'alcaloïde pur dont la forme finale est devenue alors facile à comprendre.

Je parlerai d'abord de la morphine pure sous la figure qu'elle revêt le plus souvent, celle qui se prête le mieux à la mesure des angles et à la détermination exacte de la forme de cette substance.

A. *Forme prismatique.* — On sait que la morphine cristallise dans le système orthorhombique. J'ai reconnu que sa forme la plus fréquente est celle d'un prisme droit à base rhombe, portant des troncatures sur les arêtes aiguës du prisme. Ce qu'on n'avait pas encore remarqué, c'est que

chimiques, physiologiques, et spécialement sur les formes cristallines et le pouvoir rotatoire moléculaire, et que j'ai continuée non-seulement sur les sels connus de morphine (propriétés et composition), mais encore sur les sels nouveaux qui font l'objet principal du présent Mémoire. Ayant trouvé partout identité complète dans les résultats de mes expériences géminées, il est inutile que je spécifie l'alcaloïde employé dans les combinaisons salines que j'ai à décrire.

les modifications terminales en biseaux sont dissymétriques et disposées de telle sorte qu'en les supposant prolongées, elles formeraient un tétraèdre irrégulier, leurs intersections se projetant en croix et obliquement sur la section perpendiculaire au grand axe du prisme. A ces caractères on reconnaît l'*hémiédrie non superposable*, définie par M. Pasteur, celle qu'accompagne le pouvoir rotatoire moléculaire.

Pour reconnaître le sens de cette hémiédrie, on peut employer un procédé analogue à celui que ce savant chimiste a indiqué pour les tartrates, et l'on verra que la morphine est *hémièdre à gauche* (1).

B. *Forme tétraédrique.* — Cette forme est, sans contredit, la plus remarquable sous laquelle se présente la morphine; elle est, en même temps, la plus rare. Elle n'a encore été signalée, que je sache, par aucun observateur. On ne la rencontre jamais que dans la morphine brute; je l'ai obtenue de la manière suivante :

Ayant eu l'idée de verser un assez grand excès d'ammoniaque dans une dissolution alcoolique concentrée d'opium-œillette, j'ai vu, avec surprise, se former instantanément un précipité très-abondant, une sorte de boue épaisse, jaune-verdâtre, au sein de laquelle ont pris naissance, en quelques jours, des cristaux de morphine assez volumineux, isolés, en forme de tétraèdres irréguliers.

La même cristallisation contenait à la fois des cristaux tétraédriques bien complets, d'autres allongés et déjà déformés avec hémitropie très-prononcée, puis des cristaux tétraédriques par un bout et prismatiques par l'autre; enfin, quelques rares cristaux complétement prismatiques, hémitropes.

La forme tétraédrique étant essentiellement hémièdre, sa manifestation suffit, sans autre examen, pour décider de la dissymétrie de la morphine.

---

(1) *Voir*, pour les détails, la Thèse précitée et les figures.

[redacted] — Après la [redacted] sous laquelle se [redacted] est celle [redacted] ne semblent for- [redacted] viennent [redacted], groupes formés [redacted] et présentant [redacted] *tabulaires*, assez [redacted] lantés en parasites [illegible] de voir dans la [illegible] palmés.

[illegible] et les cristaux [illegible] qu'on peut appe- [illegible] qui ont jusqu'à [illegible] autant de largeur et [illegible] la forme tétraédri-

[illegible] formes les plus simples [illegible]) ne se présentent que sur [illegible] la morphine est arrivée [illegible] revêt alors sa forme la plus [illegible] plus grand nombre de facettes, [illegible] qui paraît la plus stable et [illegible] base hexagonale (non régulière). [illegible] de particularités que j'ai obser- [illegible] non plus les formes variées que [illegible] cristallisant dans différents liquides et [illegible] us ou moins irrégulières, bizarres même, des circonstances variées de température, centration des dissolvants, etc. (2).

---

figures et les détails, la Thèse précitée.

es formes diverses de la morphine je ne puis passer sous nt relatif à l'état gazeux de l'alcaloïde. A la suite d'expé- faites avec le plus grand soin, j'ai trouvé différents

Corrélation entre l'hémitropie et l'hémiédrie. — J'ai remarqué que la majeure partie des cristaux de morphine brute, indigène ou exotique, sont hémitropes en même temps qu'hémièdres. Tantôt cette hémitropie est très-apparente, tantôt elle est difficile à constater.

L'observation attentive de plusieurs centaines de cristaux de morphine m'a conduit à penser que l'hémiédrie (je n'ose dire en général) pourrait bien être due à l'hémitropie.

Ce qui m'autorise à croire à la préexistence de l'hémitropie, c'est que j'ai pu suivre, sur de nombreux cristaux de morphine, des formes de passage, des transitions qui marquent les diverses phases du phénomène et conduisent de l'hémitropie bien caractérisée à l'*hémitropie latente*, qui constitue alors une hémiédrie sans vestiges d'hémitropie.

SELS NOUVEAUX DE MORPHINE.

Tous les acides dissolvent la morphine avec plus ou moins de facilité ; mais tous ne se combinent pas avec elle dans des conditions identiques. Ainsi elle s'unit à froid avec certains acides, à chaud seulement avec d'autres et dans tel dissolvant ; quelquefois il faut amener le mélange à siccité pour arriver à la formation du sel. D'autres fois, la combinaison est instable. Enfin, il est des cas où l'action directe est trop vive, et les deux composants changent de nature. Il faut alors avoir recours à la double décomposition lentement effectuée.

On connaît une trentaine de sels de morphine. Pour les deux tiers d'entre eux on ignore la composition ; plusieurs sont incristallisables. Le valérate est le seul dont la forme cristalline soit déterminée et dont les angles aient été me-

---

moyens de mettre en telle évidence la présence de la morphine dans les produits gazeux provenant de la combustion de l'opium ou de l'alcaloïde seul, qu'on ne peut douter maintenant que la morphine ne se sublime partiellement dans cette circonstance, car on peut la retirer en nature des dépôts de ces matières gazeuses.

surés. Pour les autres on sait seulement qu'ils cristallisent en aigrettes, en houppes soyeuses, ou en aiguilles plus ou moins déliées, en prismes courts ou allongés, en mamelons, etc. (1).

J'ai découvert une quinzaine de sels nouveaux de morphine, étudié avec soin, décrit le mode de préparation, les propriétés, les formes cristallines, et établi la composition des trois principaux qui sont d'ailleurs les plus remarquables par leurs figures, leur grosseur, ainsi que par leur grande solubilité dans l'eau; qualité précieuse pour cette espèce de sels si fréquemment utilisée en thérapeutique.

1° *Oxalate de morphine.* — *Préparation.* — La combinaison de l'acide oxalique avec la morphine ne paraît pas avoir lieu, même après neutralisation, dans l'eau bouillante. Mais en concentrant, ou mieux en réduisant à siccité la dissolution, reprenant par l'eau le résidu et abandonnant à évaporation spontanée, on voit bientôt cristalliser

---

(1) M. Arppe a dit que les cristaux du *tartrate acide de morphine* se présentent en longs prismes rectangulaires, aplatis et groupés en faisceaux. J'ai trouvé qu'ils avaient la forme du prisme oblique à base rectangle, avec les modifications sur les arêtes correspondantes aux angles aigus du prisme. De plus les arêtes verticales sont remplacées par des facettes dissymétriquement développées, soit à une des extrémités du cristal, soit aux deux, irrégularité qui, à elle seule, d'après M. Pasteur, constitue une hémiédrie.

Une cristallisation de *chlorhydrate de morphine* dans l'eau s'est présentée en longs prismes droits plus gros qu'à l'ordinaire ($\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur sur 25 à 30 de longueur); en les examinant en coupe transversale, je distinguais facilement la forme rhomboïdale ou rectangle, quelquefois trapézoïde, de la projection de ces prismes. Les extrémités, quand elles étaient libres, paraissaient nettement découpées. Je n'y ai vu de biseau que dans un seul cristal.

De l'action de l'acide sulfureux sur la morphine résulte un *sulfate acide* (en cristaux souvent blancs quoique la dissolution soit jaune d'ambre), ou un *sulfate neutre* coloré en rose, selon la prédominance de l'acide ou de la base.

Un courant de gaz acide sulfhydrique dissout la morphine en suspension dans l'eau; mais s'il y a combinaison, elle est fort instable; les aiguilles jaunes qui se forment bientôt à la surface du liquide exposé à l'air, ne sont que de la morphine.

en masses rayonnées, homogènes et parfaitement neutres; c'est l'oxalate de morphine.

Formes cristallines. — Ce sel cristallise dans le système orthorhombique. On trouve sa forme simple, le prisme droit à base rhombe, dans l'oxalate impur; les bases sont terminées par des biseaux portant sur les angles aigus; alors les faces ont une courbure manifeste vers les arêtes obtuses : phénomène qui annonce l'existence de facettes latentes très-inclinées entre elles. En effet, dans le sel pur on rencontre la forme prismatique à base octogonale (non régulière, bien entendu), dérivant de la figure précédente par des troncatures symétriques sur les quatre arêtes. Les biseaux ont ici la disposition qui rappelle celle qu'ils avaient dans le prisme à base rhombe. On voit aussi des formes de transition entre ces deux extrêmes.

Les cristaux d'oxalate purs sont microscopiques et implantés par une extrémité dans la rosace cristalline toujours très-volumineuse. Pour les avoir libres et assez gros, il suffit de soumettre le sel à une température capable de déterminer dans sa masse un commencement de décomposition. En reprenant par l'eau le résidu, on a une dissolution rose ou rouge foncé qui donne, par évaporation spontanée, de beaux prismes roses ou rouges presque noirs, à base octogonale ou hexagonale. Je n'ai pu jusqu'ici constater d'hémiédrie dans ce sel.

Angles. — Il est difficile de rencontrer des cristaux d'oxalate de morphine qui se prêtent à la détermination exacte des angles, car les faces ou les facettes, quoique brillantes, sont généralement striées dans le sens de leur longueur, ou courbes. Néanmoins, après avoir passé en revue un grand nombre de cristaux, j'en ai rencontré ayant des faces assez nettes qui m'ont donné, pour résultats de diverses mesures, les moyennes suivantes que je crois approchées à 3 ou 4 minutes près.

p : M........................	113°.20′
p : p'........................	133.20
M : M′........................	90.00
m : M........................	119.04
m : M′........................	150.56
Angle du rhombe correspondant..	58.08

Propriétés. — Ce sel, doué d'assez d'éclat, est incolore et diaphane, friable, sans odeur, d'une amertume très-forte.

Ses cristaux blanchissent dans l'alcool, où ils se déshydratent sans se dissoudre sensiblement, même à chaud. 100 parties d'eau à la température 12 degrés dissolvent 4,6175 parties de ce sel. L'oxalate de morphine est soluble à froid dans la potasse, insoluble dans l'ammoniaque où ses cristaux blanchissent promptement.

Le poids spécifique de ce sel, à la température 15 degrés, est 1,2865.

En chauffant l'oxalate de morphine, il blanchit d'abord, puis commence à jaunir à partir de 105 degrés. Il ne décrépite pas, comme le fait la morphine; mais il fond comme elle, noircit, répand des fumées abondantes et brûle rapidement. Son charbon, assez volumineux, ne laisse pas de résidu.

Ce sel est neutre, inaltérable à l'air, et jouit de toutes les propriétés des sels de morphine connus.

La *composition* de l'oxalate neutre de morphine est :

	Expérience.	Calcul.
Morphine........	83,96*	84,07
Acide oxalique....	10,31	10,63
Eau.............	5,73	5,30
	100,00	100,00

Nombres qui correspondent à la formule

$$C^{34}H^{19}AzO^{6}, C^{2}O^{3}, 2HO.$$

2° *Lactate de morphine.* — Le lactate de morphine paraît être le plus remarquable, jusqu'à présent, des sels de morphine, tant par la limpidité, l'éclat, la netteté, la grosseur de ses cristaux (qui ne le cèdent, sous ce rapport, qu'à ceux du valérate et du butyrate; encore ceux-ci sont-ils gras ou efflorescents), que par son inaltérabilité à l'air, sa solubilité et ses propriétés physiologiques qui, par l'acide comme par la base, peuvent être utilisées en thérapeutique.

Préparation. — Il est très-difficile de saturer à froid la dissolution aqueuse d'acide lactique, même avec grand excès de morphine, et en agitant fréquemment le liquide. La dissolution peu concentrée qui en résulte prend une teinte chamois qui tire sur le rose et le rouge par exposition prolongée à l'air libre. Il est probable que dans cette condition il n'entre en combinaison qu'une faible quantité de morphine.

Mais si l'on opère à chaud, on obtient promptement la neutralisation. Il convient ici d'ajouter peu à peu la morphine en poudre à la dissolution aqueuse d'acide lactique, et non *de verser l'acide sur un excès d'alcaloïde;* car, dans le premier cas, la liqueur reste incolore ou d'un jaune serin très-pâle, tandis que, dans le second, elle prend une teinte rose d'abord, qui rougit, puis brunit de plus en plus, et donne des cristaux très-colorés.

Ce sel cristallise mal dans l'alcool.

Formes cristallines.— Le lactate de morphine cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle (ou prisme droit à base parallélogramme); sa forme simple se rencontre assez fréquemment dans le sel pur. En général, ses cristaux portent des modifications symétriques, principalement sur les arêtes latérales G, et souvent en même temps sur les arêtes B, moins fréquemment sur les arêtes C, mais jamais sur les petites arêtes inclinées D. Les angles obtus A sont fréquemment tronqués par une petite facette *a*;

en sorte que le cristal complet a 18 faces ou facettes. Il est très-rare de les rencontrer toutes réunies sur le même individu; d'ailleurs les cristaux sont ordinairement groupés et une de leurs extrémités est cachée.

Relativement à la dissymétrie de ce sel, la seule irrégularité observée, mais fréquente, est le développement très-étendu (quelquefois au point de faire disparaître la face T) de la facette *g* de droite; dissymétrie qui, à elle seule, constitue une véritable hémiédrie.

Angles. — Les faces T sont souvent striées, mais les facettes sont généralement planes et brillantes. Les angles des cristaux ont pu être déterminés avec précision.

b : P	135°.40′
b : M	140.28
P : M	96.08
P : M′ (par derrière)	83.52
c : P	128.46
c : M	135.06
g : M	132.04
g : T	137.56
M : T	90.00
a : P	137.15
a : *g*	135.15
a : T	129.08
a : M	152.24

Clivages parallèles aux facettes *a* et *b* et à la face T.

Dans le sel impur, les facettes *a* sont très-développées et les faces T se réduisent alors à de très-petits et très-étroits parallélogrammes; souvent même ces faces disparaissent.

Le lactate de morphine se présente ordinairement en cristaux tabulaires assez minces, quelquefois en prismes épais ou en aiguilles allongées.

Propriétés organoleptiques et physiques. — Le lactate de morphine pur est incolore; le sel impur est blond ou

brun, plus ou moins foncé. Il est sans odeur, d'une saveur dont l'amertume ne le cède en rien à celle des composés morphiques les plus solubles parmi ceux que l'on connaît. Il est très-vénéneux, eu égard à sa solubilité propre et à celle que lui donne l'acide lactique normal de l'estomac. Ses cristaux sont friables et donnent une poussière blanche. Leur poids spécifique est 1,3574.

La dissolution aqueuse de lactate de morphine peut être amenée par la chaleur à consistance de sirop très-épais. Si l'on chauffe le résidu solide jusqu'à ce qu'il dégage quelques fumées, indice d'un commencement de décomposition, il exhale en même temps une odeur très-sensible de caramel, ce qui n'a rien d'étonnant, l'acide lactique ayant la même composition que le sucre.

Sous l'influence de la chaleur, le lactate de morphine cristallisé décrépite un peu, ne blanchit pas comme le fait l'alcaloïde, reste agglutiné comme à demi fondu, depuis 100 jusqu'à 155 degrés, fume et fond en un liquide jaune-rougeâtre très-fluide; en continuant à chauffer le sel, il en résulte un charbon qui n'est pas très-volumineux, et qui brûle sans résidu.

Solubilité. — Une dissolution aqueuse de lactate de morphine obtenue après un contact de vingt-quatre heures, à une température qui n'a pas varié de 13°,1 à 13°,7, contenait, sur $9^{gr},8495$ de liquide, $0^{gr},7403$ de sel desséché à 100 degrés ou 10,8080 pour 100.

Ce sel est soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'alcool, extrêmement peu dans l'éther à chaud, et à peu près insoluble dans le liquide à froid, ainsi que dans le chloroforme et l'huile d'olive.

Il est soluble dans les acides ainsi que dans la potasse, et insoluble dans l'ammoniaque; ses cristaux blanchissent promptement au contact de cet alcali.

Ce sel est neutre et inaltérable à l'air.

Analyse. — Le dosage direct de l'acide dans le lactate de

morphine étant très-difficile, eu égard à l'incomplète insolubilité des composés dans lesquels on peut engager cet acide, j'ai déterminé d'abord l'eau de cristallisation, puis la morphine, en précipitant celle-ci par l'ammoniaque. La quantité d'acide à été calculée par différence.

J'ai trouvé ainsi que 1 gramme de cristaux purs de lactate de morphine desséché à 60 degrés contient :

Morphine..........................	0,7721
Acide lactique......................	0,2024
Eau de cristallisation qu'il perd à 100 degrés.	0,0255
	1,0000

Ces nombres correspondent à la formule :

$$\underbrace{C^6H^5O^5}_{\text{Acide lactique.}},\quad \underbrace{C^{34}A^{19}AzO^6}_{\text{Morphine.}},\ HO \quad \text{ou} \quad \bar{L}.\bar{M}.\acute{H}O;$$

car on a, pour 100 de sel :

	Calcul.	Expérience.
Morphine.........	76,00	77,21
Acide lactique.....	21,60	20,24
Eau.............	2,40	2,55
	100,00	100,00

3° *Butyrate de morphine.* — *Préparation.* — La préparation de ce sel en dissolution aqueuse se fait à chaud, au bain-marie, et n'exige pas les mêmes précautions que celle du lactate pour éviter la coloration du liquide. Néanmoins la dissolution, par son exposition à l'air, ne reste pas, quoi qu'on fasse, parfaitement incolore, et les cristaux résultants sont toujours d'une nuance blonde pâle à la première cristallisation et exhalent une forte odeur d'acide butyrique.

Pour avoir des cristaux volumineux, il convient d'opérer sur 15 à 20 grammes de morphine et d'amener la dissolution dans un état de concentration telle, que la cristallisa-

tion ne commence pas avant deux à trois jours. Les cristaux, pris isolément, ont alors un volume qui va jusqu'à 2 centimètres cubes. Dès qu'ils ne sont plus en contact avec l'eau mère (qui est brun-rougeâtre), ils se ternissent et même s'effleurissent bientôt lorsqu'ils sont abandonnés à l'air sec par une température de 10 à 12 degrés, ou même inférieure; on les conserve dans l'eau mère ou dans l'essence de térébenthine.

Formes cristallines. — Le butyrate de morphine cristallise dans le système orthorhombique. Sa forme simple, le tétraèdre irrégulier, se trouve dans toutes les cristallisations de ce sel. Ce tétraèdre porte à chaque sommet un pointement formé par trois facettes très-petites et inégales. Les angles dièdres correspondants aux six arêtes principales sont égaux deux à deux et ont pour valeurs numériques:

$$\alpha : \beta = \alpha' : \beta' \ldots\ldots \quad 96°50'$$
$$\alpha : \beta' = \alpha' : \beta \ldots\ldots \quad 64.20$$
$$\alpha : \alpha' = \beta : \beta' \ldots\ldots \quad 48.12 \text{ (1)}.$$

Quant aux angles des facettes entre elles et avec les faces du tétraèdre, nous les retrouverons plus loin dans la forme prismatique, où elles sont très-développées et facilement reconnaissables.

Le tétraèdre étant une forme essentiellement hémiédrique, le butyrate de morphine est donc hémièdre.

Une autre forme assez fréquente du butyrate de morphine est celle du prisme droit à base rhombe portant deux troncatures tangentes sur chacune des arêtes aiguës du prisme (conséquemment la section droite est un octogone symétrique non régulier). Chaque base est surmontée d'un pointement dissymétrique, formé par deux modifications *m*, *m'*,

(1) Ces mesures ne sont qu'approximatives, car les cristaux de butyrate de morphine, étant ternes et gras, ne se prêtent pas à la détermination exacte à 1 minute près de leurs angles dièdres.

généralement peu développées, et par deux facettes tétraédriques h, h', ayant au contraire beaucoup d'étendue. Ces dernières portent sur les arêtes terminales opposées de deux des facettes principales ; de plus, elles sont aux deux extrémités, dans des positions alternes relativement aux faces principales du cristal. Les biseaux qu'elles forment se projettent en croix et obliquement sur la section perpendiculaire au grand axe, et ces facettes prolongées formeraient le tétraèdre régulier que j'ai décrit précédemment. Cette forme est donc hémièdre. Le sens de cette hémiédrie, facile à fixer, est le même que celui de la morphine.

Angles. — Nous retrouvons dans la forme prismatique, outre les angles des faces du tétraèdre précédent, les inclinaisons des facettes qui en formaient les pointements, celles-ci étant (à part les modifications m, m') les pans du prisme ou ses troncatures.

M : M'...........	105°.20' angle du rhombe.
g : M...........	160.52
h : M = h' : M'...	132.05
h : h'...........	96.50
m : h = m' h'.....	155.38
m : M'...........	114.30?
g : g'...........	112.56

On trouve quelquefois, parmi les produits cristallisés, des prismes très-courts, transitions naturelles entre la forme tétraédrique et la forme prismatique, où l'on distingue encore les pans et les troncatures qui forment les pointements du tétraèdre quand les biseaux se rapprochent au point de faire disparaître les faces latérales.

J'ai aussi observé, mais très-rarement, et seulement sur des cristaux très-petits, la forme octaédrique à base rhombe avec modifications sur les sommets aigus de la base, modifications qui sont les traces de facettes existant sur la forme prismatique. Cet octaèdre présente, au lieu des deux som-

mets aux extrémités de l'axe perpendiculaire à la base, deux arêtes culminantes, ce qui donne au cristal la disposition cunéiforme assez fréquente, en général, dans ce genre de cristaux; de plus, ces deux arêtes sont placées en sens inverse l'une et l'autre, de telle sorte que les facettes qui les déterminent formeraient, en les supposant prolongées, le tétraèdre décrit précédemment.

Clivages. — Suivant l'arête du biseau ou celle des deux autres modifications de la base, ou perpendiculairement au grand axe du cristal prismatique et aux faces tétraédriques.

Propriétés. — J'ai dit que les cristaux de butyrate de morphine exhalent l'odeur de l'acide et sont efflorescents. Cette efflorescence est de la morphine ou un sous-sel insoluble dans l'eau.

Les cristaux de butyrate de morphine, chauffés sur une lame de platine, ne décrépitent pas, fondent bientôt dans leur eau de cristallisation sans brunir. En continuant de chauffer, le sel se dessèche, blanchit, répand des vapeurs de plus en plus abondantes d'acide butyrique, prend une teinte jaunâtre et éprouve la fusion ignée.

Le poids spécifique du butyrate de morphine, à la température de 13 degrés, est 1,2153.

100 parties d'eau à 12°,5 dissolvent 13,882 parties de ce sel.

L'alcool froid le dissout assez bien.

Le butyrate de morphine est parfaitement neutre aux réactifs colorés.

Analyse. — Ce sel étant facilement décomposable par la chaleur, même à une température inférieure à 100 degrés, il n'est pas possible de déterminer directement, avec exactitude, son eau de cristallisation. D'un autre côté, comme on ne connaît pas de butyrate parfaitement insoluble, on ne peut doser directement l'acide. On en est réduit à précipiter la morphine de ce sel par l'ammoniaque et à rechercher la formule qui rend le mieux compte du résultat expérimental.

$0^{gr},6440$ de ce sel desséché à 60 degrés ont donné ainsi 0,434 de morphine sèche.

Ce chiffre correspond bien à la formule

$$\overline{\text{M}}.\ \overline{\text{Buty}}.\ \text{HO},\quad \text{ou}\quad C^{34}H^{19}AzO^{6},\ C^{8}H^{7}O^{3},\ HO;$$

car, dans cette hypothèse, la théorie donne pour le même poids de ce sel 0,432 de morphine. Ainsi, la composition du butyrate de morphine est :

		Théorie.	Expérience.
Morphine, $C^{34}H^{19}AzO^{6}$ ...	3562,5	65,32	66,98
Acide butyrique, $C^{8}H^{7}O^{3}$.	1779,0	32,62	»
Eau, HO	112,5	2,06	»
	5454,0	100,00	

J'ai trouvé plusieurs autres sels de morphine dont j'ai étudié les propriétés ; je ne relaterai ici que leur mode de préparation et quelques particularités.

4° *Chromate neutre.* — On obtient ce sel par double décomposition, en mêlant à froid des dissolutions aqueuses, l'une de chromate neutre de potasse, et l'autre d'un sel neutre de morphine. Pour peu que les dissolutions soient concentrées, on voit se former, au bout de quelques minutes, des houppes cristallines d'un beau jaune citron.

5° *Bichromate.* — Quand on verse une dissolution concentrée de bichromate de potasse dans une dissolution concentrée d'un sel de morphine, il y a précipité immédiat et amorphe (1).

6° *Émétique de morphine.* — Ce sel s'obtient en ajoutant au tartrate acide de morphine en dissolution aqueuse

(1) J'ai découvert une action remarquable de l'acide chromique sur la morphine. En triturant à sec de l'acide chromique solide et de la morphine (une partie de l'une et une ou deux de l'autre), le mélange devient brun marron violacé, et si l'opération est faite vivement dans un verre conique avec une baguette de verre, il arrive un moment où il se produit une inflammation subite ; une partie de la matière est même projetée hors du vase. Le résidu de cette vive déflagration est en grande partie du sesquioxyde de chrome, vert, insoluble ; on peut provoquer l'inflammation à l'aide d'un corps en ignition, le résultat est le même. Cette réaction vive entre deux corps solides est assez remarquable.

de l'oxyde, du chlorure ou de l'oxychlorure d'antimoine. Faisant bouillir, filtrant et abandonnant le liquide à évaporation spontanée, il se dépose au bout de quelques jours des cristaux mamelonnés d'émétique de morphine. Ils sont de couleur rose clair, extrêmement peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, et se décomposant à l'ébullition prolongée du liquide, comme cela arrive à plusieurs autres émétiques.

7° *Malate de morphine.* — La morphine est très-soluble dans l'acide malique. On peut amener la dissolution neutre jusqu'à consistance sirupeuse sans qu'il y ait cristallisation.

En opérant par double décomposition de bimalate de baryte et du sulfate de morphine, j'ai obtenu des cristaux presque insolubles dans l'alcool.

8° *Mucate de morphine.* — L'acide mucique est peu soluble dans l'eau, même à chaud, la morphine l'est à peine; et cependant, chose remarquable, quand les deux substances se trouvent ensemble dans l'eau chaude, elles se dissolvent mutuellement avec facilité. La dissolution neutre abandonnée à évaporation ne donne pas de cristaux, elle durcit et reste brillante comme un vernis.

9° et 10° *Citrate* et *camphorate de morphine.* — Une dissolution aqueuse d'acide citrique neutralisée par la morphine, ou une dissolution alcoolique d'acide camphorique saturée par l'alcaloïde, donnent par évaporation des vernis brillants, sans trace de cristallisation.

11° et 12° Le *gummate de morphine* et le *gummate double de chaux et de morphine* sont également incristallisables et ont les caractères des gommes, solubilité dans l'eau et insolubilité dans l'alcool.

13° Je me suis occupé aussi du benzoate qui cristallise en tétraèdre irrégulier et en octaèdre, du stéarate, du margarate, du quinate et de plusieurs autres sels de morphine, sur l'étude desquels je me propose de revenir, ainsi que sur les dérivés de cet alcaloïde.

EXTRAIT D'UN MÉMOIRE SUR LES EAUX POTABLES;

PAR M. ROBINET,
De l'Académie de Médecine.

Bien que, dans mon opinion, le gaz oxygène dissous dans les eaux potables ne soit pas destiné à y jouer un grand rôle, j'attache cependant beaucoup d'importance à l'examen des gaz qui s'y trouvent dissous, parce que je crois, avec beaucoup d'autres observateurs, qu'il en est tout autrement pour le gaz acide carbonique. Celui-ci, par ses proportions, son poids et ses propriétés organoleptiques, me paraît capable d'exercer une action très-sensible sur les fonctions de l'estomac.

Les ouvrages spéciaux mentionnent un certain nombre de procédés qui ont été conseillés pour l'extraction et l'analyse des gaz contenus dans les eaux.

Parmi ces procédés, il en est qui sont fort bons et d'une grande exactitude; mais tous exigent un laboratoire complet et un habile manipulateur. Il serait impossible, pour ainsi dire, d'appliquer ces procédés à un très-grand nombre d'analyses.

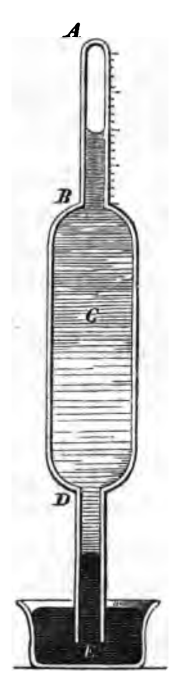
Je me suis donc occupé de la recherche d'un procédé simple et expéditif, qui pût être employé à l'examen d'un grand nombre d'eaux.

J'ai cru le trouver dans l'emploi de l'alcool mêlé à l'eau avec certaines précautions, dans un appareil spécial.

Tout le monde sait que, quand on mêle de l'eau et de l'alcool, il se produit trois phénomènes très-sensibles. La température du mélange s'élève beaucoup, en même temps qu'il y a réduction de volume. Mais il se manifeste un troisième phénomène; c'est celui-là dont j'ai cherché à tirer parti. Le mélange devient laiteux, opaque. Cette opacité est due au dégagement des gaz qui étaient dissous dans l'eau et qui en sont éliminés, en partie au moins, par l'alcool, à mesure qu'il se mêle à l'eau.

Après avoir varié cette expérience dans des flacons, en la répétant même avec diverses substances qui ont aussi, en se dissolvant dans l'eau, la faculté d'en chasser les gaz, telles que le chlorure de sodium, le chlorure de calcium et même le sucre, j'ai fait construire une sorte d'eudiomètre très-simple, que je mets sous les yeux de l'Académie.

Il se compose d'un gros tube de verre pouvant contenir 200 grammes d'eau, *C*. L'une de ses extrémités se termine



par un tube plus petit, fermé à son orifice externe et gradué en centimètres cubes, *AB*. L'autre extrémité du gros tube porte aussi un tube semblable à celui que je viens de décrire, mais ouvert, *DE*. En réalité, l'appareil n'est autre chose qu'un espèce de cloche dont les deux extrémités sont réduites à la dimension de tubes de 1 centimètre environ de diamètre.

Pour employer cet appareil, on procède de la manière suivante : le tube étant renversé, on y introduit assez de mercure pour remplir le petit tube gradué. Par-dessus le mercure, on verse 100 grammes de l'eau qu'il s'agit d'examiner. Puis, avec des précautions qu'il serait superflu de décrire, on verse sur l'eau, en évitant le plus possible qu'il y ait mélange, la quantité d'alcool nécessaire pour achever de remplir l'appareil. On ferme soigneusement avec le doigt l'extrémité ouverte, et l'on renverse l'appareil sur le mercure.

Aussitôt l'eau et l'alcool se mêlent, et l'on observe, outre l'élévation de la température et la contraction, une effervescence assez vive : elle est due aux gaz dissous dans l'eau, qui se dégagent et vont se réunir dans le tube gradué.

Au bout de quelques heures, plus ou moins, suivant les proportions du mélange, le dégagement a cessé. Si l'eau tenait en dissolution une assez forte proportion de sels calcaires ou autres insolubles dans l'eau alcoolisée, on remarque que le liquide est trouble, il se forme un précipité.

Si le précipité est formé de carbonates et que l'alcool ne soit pas parfaitement neutre, s'il est acide, on remarque un dégagement de bulles s'élevant du précipité, alors qu'il ne s'en forme plus dans la masse du liquide.

L'oxygène et l'acide carbonique n'étant pas absolument insolubles dans l'alcool, j'ai voulu voir s'il en restait une proportion très-sensible dans le liquide. Pour cela, j'ai incliné l'eudiomètre et j'ai placé sous le gros tube une lampe à alcool. J'ai élevé la température jusqu'à ce que la main eût de la peine à tenir le tube serré. A cette température, il ne s'est pas dégagé de quantités de gaz sensibles, ni visibles ; mais rien n'empêche, si cela est reconnu nécessaire, qu'on fasse bouillir le mélange d'eau et d'alcool.

L'opération étant terminée, il ne resterait plus qu'à

compter les divisions du tube gradué, pour savoir quelle quantité de gaz était dissoute dans les 100 grammes d'eau, si ce résultat ne devait pas subir plusieurs corrections.

En premier lieu, il convient de plonger l'eudiomètre dans un mélange d'eau et d'alcool fait dans les mêmes proportions que celui qui existe dans l'appareil, de manière à établir le niveau entre les deux liquides.

En second lieu, il faut tenir compte de la température et de la pression atmosphérique au moment de l'expérience.

Enfin, il faudra calculer l'augmentation de volume résultant du mélange du gaz avec les vapeurs d'eau et d'alcool, qui chacune tiennent une place dans le mélange aériforme.

Supposons qu'on a opéré avec un alcool neutre et que toutes ces corrections sont faites, nous aurons dans le tube gradué l'air et l'acide carbonique libre qui étaient dissous dans 100 grammes d'eau à une température connue.

Pour apprécier les proportions des deux gaz, on pourra faire simultanément une seconde opération dans un second eudiomètre. Dans cette seconde opération, les 100 grammes d'eau seront additionnés d'une quantité d'alcali caustique, potasse, soude, chaux, magnésie, suffisante pour retenir à l'état de carbonate tout l'acide carbonique libre. Cette quantité d'alcali sera toujours bien faible avec des eaux potables. L'alcool ne dégagera plus de l'eau alcoolisée que l'air atmosphérique qu'elle recélait. En déduisant ce nouveau produit du précédent, on aura le volume de l'acide carbonique.

Enfin, si l'on veut connaître la proportion d'acide carbonique unie à des bases, dans un troisième essai, on emploiera de l'alcool légèrement aiguisé par de l'acide chlorhydrique. Le nouveau produit gazeux représentera : 1° l'air atmosphérique; 2° l'acide carbonique qui était à l'état de liberté; 3° l'acide carbonique des bicarbonates ou combiné. En déduisant les deux premiers produits du tout,

on aura la proportion de l'acide carbonique des bicarbonates.

Tels sont les services que l'appareil proposé me paraît susceptible de rendre; mais supposons, si l'on veut, que les résultats qu'il donnera ne seront pas tous d'une exactitude rigoureuse, ou bien encore qu'on ne fera qu'une partie des corrections prévues, qu'on se contentera, par exemple, d'opérer toujours à la même température et avec des mélanges semblables, tant pour leurs proportions que pour le degré de l'alcool, et en rétablissant le niveau des liquides. On n'aura évidemment que des résultats approximatifs, mais comparables entre eux. Peut-on se contenter de tels résultats pour le genre de recherches auxquelles je me livre? Je le crois, et voici mes raisons.

Les proportions de gaz dissous dans les eaux potables et même dans les eaux minéralisées n'ont aucune stabilité. Ces proportions varient à tout moment. Un changement de température, même léger, une variation barométrique, une altération dans la composition saline ou organique de l'eau, une simple agitation, suffisent pour changer les proportions des gaz dissous.

Dans les rivières, ces variations ont déjà été constatées. M. Poggiale les a déterminées pour différentes époques de l'année dans l'eau de la Seine. Il est probable que, dans cette eau, les proportions de gaz ne sont pas semblables, même à toutes les heures du jour.

Je crois pouvoir conclure de ces considérations que ce qui importe le plus, ce n'est pas de pouvoir déterminer, avec la plus grande exactitude, les proportions de gaz dissous dans une eau à un moment donné, mais plutôt de pouvoir multiplier beaucoup les épreuves de ce genre, soit sur la même eau, soit sur des eaux différentes.

Je m'estimerai heureux si l'appareil que je propose peut servir à déterminer ces valeurs relatives et comparables.

Je demande pardon à l'Académie de lui présenter un

travail aussi incomplet; mais dans un moment où tant d'esprits ingénieux s'occupent de cette question des eaux, j'avais à craindre que l'idée si simple de mon appareil ne vînt à d'autres. J'ai désiré prendre date. Je vais m'occuper, avec les bons conseils de mes amis, et surtout de quelque obligeant physicien, des recherches et des expériences qui doivent compléter l'imparfaite communication d'aujourd'hui.

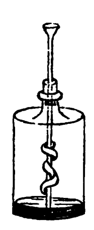
LETTRE DE M. RAMON DE LUNA A M. DUMAS. (Extrait.)

1° Chaque fois qu'il y a réaction chimique, en présence de l'air atmosphérique, l'oxygène s'ozonise.

2° Le papier ozonoscopique bleui par l'ozone se décolore complétement dans une atmosphère d'hydrogène.

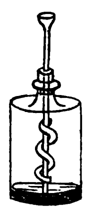
On peut ainsi, presque indéfiniment, produire la coloration et la décoloration du papier réactif en le plongeant alternativement dans de l'air ozonisé, puis dans de l'hydrogène.

Voici comment j'opère pour constater ces faits. Dans un flacon vide, parfaitement sec, je place un tube terminé en entonnoir par lequel je verse de l'acide sulfurique de ma-



nière à y faire plonger l'extrémité du tube; ce dernier est, en outre, entouré d'une feuille de papier ozonoscopique. Dans ce cas, il ne se passe aucun phénomène; mais si le flacon se trouvait humide au moment où l'on y a ajouté

...ue, la combinaison de celui-ci avec l'eau ... le papier bleuit. L'addition de l'acide ...ant donné lieu à aucun phénomène, si l'on ...con pour y projeter quelques fragments de ...oude caustique, il se produit immédiatement ...ion très-vive, et le flacon se remplit de va... ; lorsque celles-ci se sont condensées et que ... redevenu transparent, le papier commence à ...on peut constater l'odeur caractéristique de



Si l'on transporte le papier ainsi bleui dans un ...ans lequel on dégage de l'hydrogène à la manière ...e, il redevient blanc, pour bleuir de nouveau si ...plonge dans le premier flacon.

...peut, de cette manière, préparer très-facilement ... au moyen de l'oxygène ordinaire. Pour cela il ...e remplir un flacon d'oxygène et d'y ajouter : 1° une ...ution concentrée de potasse caustique; 2° un peu d'a...ulfurique; à l'instant même on voit le papier bleuir, ...n peut constater l'odeur de l'ozone; il ne reste plus ... transvaser le gaz par les moyens ordinaires et à le ...mettre aux expériences. Il est bon d'humecter le papier ...tif. Quant à la réaction de l'hydrogène, je pense qu'elle ... due à la production d'acide iodhydrique sur le papier, ...que cet acide est ensuite décomposé par l'ozone quand ... plonge de nouveau le papier dans l'air ozonisé. Je m'oc...e de cette étude.

...'ai obtenu l'azote par un moyen très-simple; il consiste ...hauffer dans un matras, muni d'un tube de dégagement,

à l'aide d'une lampe à alcool, parties égales de bichromate de potasse et de sel ammoniac; il se forme du chlorure de potassium, du sesquioxyde de chrome et de l'azote assez pur, qu'on peut au besoin faire passer à travers une solution de sulfate de fer. La réaction est la suivante :

$$2\,CrO^3.KO + AzH^4,Cl = KCl + 4HO + Az + Cr^2O^3.$$

SUR LE PRINCIPE DE L'ÉGALITÉ DES POUVOIRS ÉMISSIFS ET ABSORBANTS;

Par M. G. KIRCHHOFF.

Le cahier de janvier 1863 de ce recueil contient un Mémoire de M. de La Provostaye, intitulé : *Considérations théoriques sur la chaleur rayonnante*. Dans ce travail, l'auteur élève contre la démonstration que j'ai donnée de la constance du rapport des pouvoirs émissifs et absorbants une objection qui, si elle était fondée, ôterait toute valeur à ma démonstration elle-même; je demande donc la permission de réfuter ici, en peu de mots, sa critique.

M. de La Provostaye dit (p. 5) : « Nous serons conduit, dans ce qui va suivre, à examiner le principe de l'égalité (1) des pouvoirs émissifs et absorbants. Il nous paraît qu'on ne l'a déduit de la pure *théorie* qu'en s'appuyant plus ou moins explicitement sur des hypothèses gratuites. D'autre part, l'*expérience* ne le donne que pour certaines substances et à une température déterminée. En s'appuyant tout à la fois sur l'expérience et sur des raisonnements théoriques, on peut dès aujourd'hui l'établir dans toute sa

(1) M. de La Provostaye prend pour unité le pouvoir émissif d'un corps noir; il en résulte que la *constance du rapport* des pouvoirs émissifs et absorbants se réduit à l'*égalité* de ces pouvoirs.

généralité lorsqu'il s'agit des corps doués de pouvoir réflecteur régulier. »

Plus loin (p. 16), il indique ce qu'il considère comme une hypothèse gratuite dans mon raisonnement ; c'est d'admettre qu'un corps qui réfléchit la *totalité* des rayons qu'il reçoit n'en émet lui-même aucun. « C'est là une hypothèse gratuite, dit-il... ; elle suppose l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants qu'il s'agit précisément d'établir. »

Qu'un corps doué d'un pouvoir réflecteur *absolu* ne puisse point émettre de chaleur, c'est là une conséquence immédiate du principe que j'ai pris pour base de ma démonstration, et qui forme aussi le point de départ du Mémoire de M. de La Provostaye, dont il est ici question, à savoir : qu'un corps se trouvant dans une enceinte de même température émet dans le même temps une quantité de chaleur égale à celle qu'il absorbe. Si ce corps est doué d'un pouvoir réflecteur absolu, il n'absorbe point de chaleur ; par conséquent il n'en émet point non plus. J'avais cru pouvoir laisser au lecteur le soin de tirer cette conclusion ; du reste, je l'ai mentionnée dans la seconde édition (1) de mon Mémoire.

Quant à la démonstration que l'auteur propose pour remplacer la mienne, on peut d'abord lui reprocher de ne pas avoir la même généralité et de s'appuyer inutilement sur le résultat d'expériences qui, par leur nature, ne présentent pas le caractère d'une grande précision. Mais l'objection principale qu'on doit lui adresser est la suivante :

M. de La Provostaye considère une enceinte d'égale température dont un seul élément ω est doué d'un pouvoir réflecteur, tandis que tous les autres sont noirs. Suivant lui, l'équilibre de la chaleur exige que la quantité de chaleur qui, en partie par émission, en partie par réflexion,

---

(1) *Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente*, 2[te] Ausgabe ; Berlin, 1862.

est envoyée de l'élément ω à un autre élément de l'enceinte ω', soit égale à la quantité de chaleur qui est envoyée de ω' à ω (1). Ce principe constitue l'axiome sur lequel M. de La Provostaye base sa démonstration. Mais on serait tout aussi bien en droit de prendre pour axiome le principe même de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants qu'il s'agit de démontrer, car, *à priori*, l'un n'est pas plus évident que l'autre.

Heidelberg, le 17 février 1863.

MÉMOIRE DE TOXICOLOGIE.

SUR LA TRANSFORMATION DE L'ARSENIC EN HYDRURE SOLIDE SOUS L'INFLUENCE DE L'ACIDE AZOTIQUE;

PAR M. LE Dr BLONDLOT (de Nancy).

On sait que, quand les acides plus ou moins étendus dégagent l'hydrogène de l'eau, en présence du zinc ou du fer, si ce gaz naissant se trouve en rapport avec un composé soluble d'arsenic, il se produit un hydrure gazeux, ayant pour formule

$$AsH^3.$$

Or, à ce fait général, il y a une exception, que je crois unique, et sur laquelle je désire d'autant plus fixer l'attention qu'elle peut avoir une grande importance en toxicologie. Il s'agit de l'acide azotique et de ses dérivés, qui,

---

(1) Il faut poser cette proposition en principe pour *chaque espèce particulière* de rayons calorifiques, si l'on veut en déduire la démonstration de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants pour *chaque espèce* de chaleur. M. de La Provostaye n'a pas dit expressément que telle fût son intention; cependant il ne peut y avoir de doute à cet égard, car c'est dans ce sens seu-[illegible]tte égalité est exacte.

dans les conditions ci-dessus énoncées, ne produisent que de l'hydrure solide ayant pour formule

$$As^2H,$$

lequel se précipite sur le zinc, sous forme de flocons bruns.

Cette réaction caractéristique, qui est due évidemment à la formation d'une certaine quantité d'ammoniaque, se produit encore plus ou moins exclusivement, lors même que l'acide azotique ne se trouverait mélangé à d'autres acides qu'en très-faible proportion, à tel point qu'on pourrait l'utiliser pour constater la moindre trace d'un composé nitreux dans les acides sulfurique, chlorhydrique ou autres. Or, une fois formé, l'hydrure solide d'arsenic est insoluble, à froid, dans les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus ou concentrés; aussi ne produit-il, dans l'appareil de Marsh, aucune trace d'hydrure gazeux, ce dont je me suis plusieurs fois assuré en introduisant dans cet appareil des lames de zinc pur préalablement recouvertes de l'hydrure en question.

Ces faits ne sauraient manquer d'intéresser la chimie générale; ils offrent d'ailleurs des résultats si nets et si faciles à réaliser, qu'ils peuvent donner lieu à des expériences de démonstration dans les cours.

Quant à leur application à la toxicologie, j'avais d'abord pensé qu'ils pouvaient devenir le principe d'une nouvelle méthode pour constater la présence de l'arsenic dans les liquides suspects, méthode dans laquelle, à la lame de cuivre proposée, on substituerait, les liquides étant acidulés par l'acide azotique, une lame de zinc bien plus électro-positive. Mes illusions à cet égard ne furent pas de longue durée, et je reconnus bientôt que, pour que l'hydrure solide d'arsenic vienne à se produire, l'absence de toute dissolution métallique étrangère à la réaction est d'abord de rigueur. Aussi, avec le zinc du commerce, qui

me des traces de plomb, d'étain, etc., n'obtient-on des résultats très-imparfaits, qui deviennent même à fait nuls, si l'on y joint celui de l'acide sulfurique naire, tenant en dissolution, comme toujours, du sule de plomb; c'est pourquoi, dans les expériences ci-dessus idiquées, je n'ai jamais employé que du zinc et de l'acide sulfurique purifiés par la distillation.

Ce n'est pas tout : la présence, dans le liquide suspect, de certaines matières organiques, telles que le sucre, la gomme, la gélatine, l'alcool, l'éther, etc., même en faible proportion, apporte un obstacle absolu à la formation de lrure solide; ce qui ôterait toute garantie d'exactitude à la méthode en question, dans la plupart des recherches judiciaires.

Toutefois on pourrait peut-être utiliser la propriété que possède l'arsenic de se déposer sur le zinc à l'état d'hydrure, en présence des composés nitreux, comme réaction propre, sinon à l'isoler, du moins à le caractériser. En effet, si l'on fait passer l'hydrogène arsénié qui se dégage d'un appareil de Marsh dans une dissolution d'azotate d'argent, d'après le procédé Lassaigne, et qu'après avoir précipité l'excès d'argent par du chlorure de sodium on filtre, le liquide légèrement acidulé par quelques gouttes d'acide azotique, étant mis en contact avec une petite lame de zinc pur, ne tardera pas à déposer de l'hydrure d'arsenic facile à reconnaître. Je puis affirmer que cette réaction, très-nette, ne le cède à aucune autre sous le rapport de la sensibilité.

Mais c'est principalement sous un autre point de vue que les faits indiqués ci-dessus doivent intéresser les toxicologistes.

Dans les recherches de chimie judiciaire, il est de règle de n'employer que des réactifs purs; mais, en fait, on considère généralement comme tels ceux qui sont absolument exempts de la substance toxique que l'on recherche. En ce qui concerne l'arsenic, on considère donc comme suffisam-

ment purs le zinc et l'acide sulfurique du commerce, lorsqu'ils sont privés de ce métal, sans s'inquiéter des autres matières étrangères qu'ils renferment habituellement. Jamais, notamment quand on emploie la méthode de Marsh, on ne s'est préoccupé jusqu'ici de la présence de quelque trace d'un composé nitreux, soit dans les acides sulfurique ou chlorhydrique mis en usage, soit dans les liquides suspects et provenant, dans ce dernier cas, des réactifs qui ont coopéré à la destruction des matières organiques. Or, il résulte des faits qui précèdent que les composés nitreux présentent ici un double danger.

Supposons, en effet, qu'un chimiste, après avoir désorganisé les matières suspectes par la méthode la plus usitée en France, savoir, au moyen de l'acide sulfurique, n'ait pas ensuite complétement expulsé par la chaleur, ce qui est assez difficile, les moindres traces de l'acide azotique, par lequel on recommande de traiter le charbon obtenu. Supposons aussi, ce qui n'est pas moins admissible, que ce même chimiste, par un acte de prudence qu'on ne saurait assurément blâmer, juge à propos d'alimenter son appareil avec de l'acide sulfurique et du zinc distillés l'un et l'autre, sauf à provoquer l'action de ce dernier par le contact du platine, qu'arrivera-t-il inévitablement? C'est que, si la carbonisation a été assez complète pour qu'il n'y ait plus trace de matière organique dans le liquide suspect, une partie ou peut-être même la totalité de l'arsenic restera dans l'appareil à l'état d'hydrure solide, et pourra échapper ainsi aux recherches. C'est, du reste, un fait dont je me suis assuré par l'expérience directe.

L'erreur inverse, qui est plus grave encore, pourrait aussi se produire. Admettons, en effet, qu'un toxicologiste juge à propos de n'employer, comme précédemment, que du zinc et de l'acide sulfurique distillés ; comme la distillation seule ne prive ni l'un ni l'autre de l'arsenic qu'ils peuvent recéler, pas plus qu'elle ne prive l'acide des com-

posés nitreux qui l'accompagnent, voici ce qu'un concours de circonstances fatales pourrait, à la rigueur, amener.

D'abord le chimiste dont il s'agit ne s'occupera en aucune façon de l'acide azotique que, par hasard, peut recéler son acide sulfurique, une faible trace d'un composé nitreux étant réputée jusqu'ici sans importance en pareil cas. Quant à l'arsenic qui pourrait être contenu, soit dans le zinc, soit dans l'acide sulfurique, il s'en remettra à l'expérience à blanc pour vérifier le fait. Or, qu'arrivera-t-il? c'est que l'arsenic, s'il en existe, passant à l'état d'hydrure solide, pourra ne pas donner trace d'anneau dans le tube de dégagement. Si alors, jugeant ses réactifs purs, il introduit la liqueur suspecte dans l'appareil, et que, par malheur, celle-ci, incomplétement carbonisée, contienne encore quelques traces de matière organique, les réactions changeant tout à coup, sous leur influence, ce qui restait d'arsenic passera à l'état d'hydrure gazeux et produira un anneau qui sera faussement attribué aux matières suspectes. Au surplus, j'ai moi-même vérifié le fait directement, en me plaçant dans les conditions ci-dessus indiquées. Or, alors que l'expérience à blanc n'avait fourni aucun anneau, ou, dans quelques cas, qu'un anneau à peine perceptible, il m'a suffi d'introduire dans l'appareil un peu d'eau sucrée pour déterminer à l'instant un anneau arsenical incomparablement plus prononcé.

Les faits que je viens d'énoncer sont graves, je le sais, et c'est pour cela que j'ai cru accomplir un devoir en appelant sur eux l'attention des hommes compétents, sans même attendre que mon travail ait reçu toute la perfection désirable. Cette considération, je l'espère, me servira d'excuse.

OBSERVATIONS

Sur les modifications permanentes et temporaires que l'action de la chaleur apporte à quelques propriétés optiques de plusieurs corps cristallisés;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

D'anciennes expériences de MM. Brewster et Mitscherlich ont montré que, dans certains cristaux, l'écartement des axes optiques et l'orientation de leur plan variaient avec la température à laquelle ces cristaux sont soumis. On n'a connu pendant longtemps que les phénomènes si tranchés produits par la *Glaubérite* et le *gypse*. J'ai constaté récemment qu'un assez grand nombre de substances anhydres ou hydratées, telles que le *feldspath orthose*, la *cymophane*, la *Brookite*, la *Heulandite*, la *Prehnite*, le *clinochlore*, etc., subissaient aussi l'influence de la chaleur d'une manière plus ou moins marquée; mais de plus j'ai reconnu que si l'on élève suffisamment la température, ce qu'il est facile de faire pour les corps tels que le feldspath, la cymophane et la Brookite par exemple, les modifications optiques deviennent *permanentes* au lieu d'être simplement temporaires, comme elles le sont lorsqu'on ne dépasse pas 300 à 400 degrés centigrades. Le minéral qui, par sa transparence et son homogénéité, se prête le mieux aux expériences les plus variées et les plus exactes, est un orthose vitreux qu'on trouve en fragments ou en cristaux disséminés au milieu des sables volcaniques de Wehr dans l'Eifel.

En employant une plaque de cette nature, j'ai obtenu les résultats suivants pour les modifications temporaires :

…des …s optiques.	Température en degrés centigrades.
…axes rouges; …n parallèle à …diagonale horizontale…….. … à 13° axes bleus; plan parallèle au plan de symétrie.	18°,7
Écartement des axes rouges dans un plan … au plan de …étrie.	
…………	42,5
…………	43
7…………	45
10° 30'……….	46
11°…………	48
12°…………	50
13°…………	53
15°…………	56
17°…………	58
18°…………	60
21°…………	63,5
22°…………	70
23°…………	72,5
24°…………	75
25°…………	80
26°…………	82
27°…………	90
28°…………	93
30°…………	100
31°…………	105,5
33°…………	120
34°…………	125
35°…………	128
37°…………	132,5
38° 30'……….	142

Écartement des axes rouges dans un plan parallèle au plan de symétrie.	Température en degrés centigrades.
39°…………	145°
40°…………	150
41°…………	155
42°…………	162,5
43°…………	170
44°…………	173
45°…………	182,5
46°…………	190
15'………	195
30'………	204
47…………	207
47° 15'………	210
48° 15',………	212
49°…………	215
50°…………	225
51°…………	228
52°…………	237
53° 30'………	240
55°…………	250
57°…………	260
57° 30°………	270
57° 45'………	275
58°…………	275
58° 15'………	279,5
58° 30'………	290
58° 40'………	290
59° 15'………	295
60°…………	302
60° 30'………	306
61°…………	312
61° 45'………	315,5
63°…………	319
63° 45'………	329
64°…………	342,5

On voit que l'écartement des axes optiques va toujours en augmentant et que l'augmentation est beaucoup plus rapide de 42 à 142 degrés que de 142 à 342 degrés. L'observation a été faite au moyen d'un goniomètre particulier installé sur un microscope polarisant, dont j'ai donné une courte description en 1839 dans le tome XVI des *Annales des Mines*. La plaque était soumise à un courant d'air chaud fourni par une lampe à alcool et circulant dans une cheminée horizontale en cuivre placée sur le microscope; l'écartement des axes optiques pouvait être mesuré à chaque instant à travers deux ouvertures pratiquées l'une au-dessus de l'autre, au centre des parois horizontales de la cheminée, et munies d'une glace mince; la température de l'air était indiquée en même temps par deux thermomètres placés à droite et à gauche de ces ouvertures. Mais en employant ce procédé, je ne pouvais pas dépasser une température d'environ 350 degrés. Pour m'assurer si au delà de ce point les phénomènes suivaient toujours la même marche, j'ai placé mon microscope dans une position horizontale et, sur le prolongement de son axe, j'ai disposé derrière l'éclaireur un prisme de Nicol servant de polariseur. Entre l'éclaireur et l'objectif distants d'environ 2 centimètres, j'ai suspendu à l'aide d'une pince en platine de très-petites lames d'orthose de Wehr, parfaitement limpides et homogènes, sur lesquelles pouvait être dirigé le dard d'un chalumeau à gaz (1); un cercle horizontal gradué, au centre duquel passe la tige qui soutient la pince de platine, permettait de mesurer l'écartement des axes optiques; pour plus de facilité, l'opération avait lieu avec un verre rouge monochromatique. Une première plaque, qui à 14 degrés centigrades avait ses axes rouges écartés de 18°30′ dans un plan parallèle au plan de symétrie, a montré dès la pre-

(1) L'expérience a été faite au laboratoire de l'Ecole Normale, avec le bienveillant concours de M. H. Sainte-Claire Deville.

mière application de la chaleur deux systèmes d'anneaux dont le nombre augmentait rapidement tandis que leur diamètre diminuait; leur forme, ainsi que celle des hyperboles qui les traversent, a conservé toute sa symétrie jusque vers la naissance du rouge, et à ce moment l'écartement des axes a été trouvé de 70 degrés. Aussitôt que le rouge est devenu apparent, les anneaux et les hyperboles se sont déformés en se brisant, la mesure de l'écartement ne s'est plus faite qu'avec difficulté, et vers 700 degrés elle a donné successivement $2E = 118$, 122, 124 degrés. L'expérience ayant été arrêtée afin de ne pas faire éclater les lentilles du microscope, la plaque s'est refroidie rapidement, les phénomènes optiques ont repassé par toutes les phases qu'ils avaient déjà parcourues, et à 15 degrés centigrades j'ai retrouvé $2E = 19$ degrés; il ne s'était donc produit aucune modification permanente. Cette plaque, soumise plusieurs fois aux mêmes épreuves, a toujours offert des apparences semblables; l'accroissement de température semblait augmenter son épaisseur, et sa structure au rouge se rapprochait de celle que présentent à la température ordinaire certains cristaux de Prehnite, de Heulandite, etc., composés de lames irrégulièrement enchevêtrées.

Une seconde plaque, ayant à 15 degrés centigrades ses axes rouges écartés de 13 degrés dans un plan parallèle à la diagonale horizontale de la base, et ses axes bleus écartés de $16°30'$ dans un plan parallèle au plan de symétrie, s'est comportée d'une manière analogue. A partir du rouge naissant le plus faible, les anneaux se déformaient fortement, les hyperboles disparaissaient, et l'angle apparent des axes, qui était considérable, ne pouvait plus se mesurer exactement. Il est probable qu'en poussant la calcination de certains échantillons jusqu'à une température suffisamment élevée, la bissectrice de l'angle réel *aigu* des axes optiques deviendrait la bissectrice de leur angle obtus.

Voici maintenant dans quelles circonstances il s'est produit des modifications permanentes.

Première plaque d'orthose de Wehr donnant à 13 degrés centigrades avant calcination :

2E = 13 degrés axes rouges, plan parallèle à la diagonale horizontale;

2E = 17 degrés axes bleus, plan parallèle au plan de symétrie.

Après calcination d'une heure sur une lampe à alcool ordinaire :

2E = 10 degrés axes rouges, plan parallèle à la diagonale horizontale;

2E = 21 degrés axes bleus, plan parallèle au plan de symétrie; à 13 degrés centigrades.

Après calcination de quatre heures sur une lampe à gaz vers 600 degrés et refroidissement lent de quatre heures :

2E = 24 degrés axes rouges, } plan parallèle au plan de symé-
30 degrés axes bleus, } trie; à 13 degrés centigrades.

Après une nouvelle calcination de sept heures sur la lampe à gaz vers 600 degrés et refroidissement brusque :

2E = 25°30′ axes rouges, } plan parallèle au plan de symétrie;
32°30′ axes bleus, } à 15°,5 centigrades.

Deuxième plaque de Wehr donnant avant calcination, à 13 degrés centigrades :

2E = 22 degrés axes rouges, } plan parallèle à la diagonale ho-
11°30′ axes bleus, } rizontale.

Après une calcination de huit heures vers 600 degrés sur une lampe à gaz, et refroidissement brusque :

2E = 14 degrés axes rouges, } plan parallèle au plan de symé-
24°30′ axes bleus, } trie; à 15°,5 centigrades.

Après une exposition de huit jours, dont trente-six heures de calcination vers 800 degrés et six jours de refroidisse-

ment gradué dans un four de Sèvres cuisant au *dégourdi* :

2 E = 27 degrés axes rouges, } plan parallèle au plan de symé-
49 degrés axes bleus, } trie; à 19°,5 centigrades.

Troisième plaque de Wehr très-épaisse, donnant avant calcination, à 12 degrés centigrades :

2 E = 25 degrés axes rouges, } plan parallèle à la diagonale
17 degrés axes bleus, } horizontale.

Après une heure de calcination sur la lampe à gaz, aucun changement.

Après cinq minutes de calcination sur un chalumeau à gaz vers 900 degrés, et refroidissement brusque :

2 E = 33° 30′ axes rouges, } plan parallèle au plan de symétrie;
38 degrés axes bleus, } à 13 degrés centigrades.

Après huit jours d'exposition dans un four de Sèvres cuisant au *dégourdi* :

2 E = 43 degrés axes rouges, } plan parallèle au plan de symé-
48 degrés axes bleus, } trie; à 19°,5 centigrades.

Quatrième échantillon de Wehr débité en trois plaques donnant avant calcination, à 13 degrés centigrades :

2 E = 17°30′ axes rouges, } plan parallèle au plan de symé-
27 degrés axes bleus, } trie.

La première plaque, chauffée pendant sept heures au rouge faible sur une lampe à gaz et refroidie brusquement, a donné :

2 E = 21 degrés axes rouges, } plan parallèle au plan de symé-
29 degrés axes bleus, } trie; à 13 degrés centigrades.

Après une calcination d'un quart d'heure sur un chalumeau à gaz au rouge vif (fusion du cuivre) et refroidissement brusque, l'écartement est devenu :

2 E = 45° 30′ axes rouges, 49° 30′ axes bleus, } plan parallèle au plan de symétrie; à 15 degrés centigrades.

La seconde plaque, exposée à Sèvres pendant huit jours dans un four chauffant au *dégourdi*, et refroidie très-lentement, a donné :

2 E = 46 degrés axes rouges, 52 degrés axes bleus, } plan parallèle au plan de symétrie; à 19°,5 centigrades.

Après une nouvelle exposition de huit jours dans un four cuisant au *grand feu*, et un refroidissement très-lent, on a obtenu :

2 E = 48° 30′ axes rouges, 53° 30′ axes bleus, } plan parallèle au plan de symétrie; à 18 degrés centigrades.

La troisième plaque, mise à Sèvres au *grand feu* en même temps que la seconde, a donné :

2 E = 48 degrés axes rouges, 53 degrés axes bleus, } plan parallèle au plan de symétrie; à 20 degrés centigrades.

Plusieurs plaques d'adulaire du Saint-Gothard, chauffées au rouge faible sur une lampe à gaz, n'ont éprouvé aucun changement dans l'écartement de leurs axes optiques. Mais une plaque d'adulaire, donnant avant calcination à 16°,5 centigrades 2 E = 108 degrés pour les axes rouges orientés dans un plan parallèle à la diagonale horizontale, a été calcinée pendant un quart d'heure au rouge vif (fusion de l'argent) sur un chalumeau à gaz; elle est devenue laiteuse et translucide par places, et à 18 degrés centigrades l'écartement de ses axes n'était plus que de 102° 25′.

Une autre plaque d'adulaire, ayant avant calcination à 20 degrés centigrades ses axes rouges écartés de 111° 23′ dans un plan parallèle à la diagonale horizontale, a été calcinée pendant une demi-heure au rouge vif sur le chalumeau à gaz; l'écartement des axes observé à 16 degrés centigrades était réduit à 90° 27′. Dans les fours de Sèvres,

la teinte laiteuse augmente, la transparence diminue et l'écartement des axes ne peut plus être apprécié bien exactement.

Une plaque de *pierre de lune* de Ceylan a donné avant calcination à 15°,5 un angle de 121° 15′ pour l'écartement de ses axes rouges qui s'ouvrent aussi dans un plan parallèle à la diagonale horizontale; après une exposition d'un quart d'heure, sur le chalumeau à gaz (fusion de l'argent), elle a perdu son reflet chatoyant et pris une teinte laiteuse, et à 18 degrés centigrades l'angle des axes était réduit à 117° 31′.

D'après les résultats précédents, il semble permis de croire que jusqu'à 400 degrés environ la conductibilité calorifique n'éprouve pas de changement notable dans l'intérieur du feldspath orthose, mais qu'à partir de 400 ou 500 degrés la propagation de la chaleur s'y fait d'une manière assez inégale pour provoquer une perturbation plus ou moins profonde dans l'équilibre de ses arrangements moléculaires. Cet équilibre peut reprendre son état primitif après le refroidissement, si la perturbation n'a duré que deux ou trois minutes à une température qui ne dépasse pas 700 degrés; mais si elle a persisté pendant trente-six heures au rouge sombre ou même pendant une quinzaine de minutes au rouge blanc, il en résulte une nouvelle disposition physique à laquelle correspondent les modifications *permanentes* signalées plus haut dans l'orientation et l'écartement des axes optiques.

Les modifications permanentes n'empêchent pas d'ailleurs les plaques qui les ont éprouvées d'être encore susceptibles de modifications temporaires lorsqu'on les place de nouveau dans des conditions d'échauffement convenables; seulement il est clair qu'alors les variations ont lieu entre limites moins étendues. La calcination la plus forte et la plus prolongée à laquelle j'aie soumis mes divers échantillons n'a point paru modifier d'une manière appré-

ciable l'inclinaison des deux axes cristallographiques obliques entre eux : ainsi en mesurant sur plusieurs plaques d'orthose de Wehr, avant et après calcination, l'angle dièdre compris entre une face naturelle parallèle au clivage basique et la face artificielle normale à la bissectrice aiguë, je n'ai jamais trouvé de différence dépassant une à deux minutes. L'orientation et la longueur des axes d'élasticité optique paraissent aussi n'éprouver que des variations très-légères; mais on sait que ces légères variations peuvent en amener de très-grandes dans la valeur de l'angle réel des axes optiques.

Des essais directs ont prouvé que l'orthose de Wehr et l'adulaire du Saint-Gothard, calcinés au rouge blanc, ne perdent pas plus de 1 milligramme par gramme.

Mes premières recherches n'avaient porté que sur l'orthose vitreux de Wehr, sur l'adulaire du Saint-Gothard, et sur la pierre de lune de Ceylan; les conclusions auxquelles elles conduisent sont les suivantes :

1° Les plages laiteuses à axes optiques plus ou moins rapprochés, qu'on rencontre dans l'*adulaire* du Saint-Gothard, doivent sans doute leur existence à l'intervention d'une température plus élevée que les plages limpides à axes écartés au milieu desquelles elles sont enchâssées.

2° Les fragments d'*orthose*, disséminés dans les sables volcaniques de Wehr, ont subi des calcinations très-inégales, mais toujours assez faibles.

3° Les faits constatés paraissent en opposition avec l'opinion qui admet la nécessité de températures excessives pour expliquer la formation des roches où dominent l'orthose et le quartz. On sait du reste que M. Sorby a reconnu, dans des cristaux de quartz provenant de granites, la présence d'innombrables cavités remplies d'une substance liquide.

Comme on va le voir, j'ai pu étendre mes observations et leur donner plus de généralité en opérant sur un certain

nombre de cristaux susceptibles d'être fortement calcinés sans altération sensible.

Les variétés d'orthose connues sous les noms de *eisspath* de la Somma, *sanidine* des trachytes des bords du Rhin et de l'Auvergne, *loxoclase* de New-York, *microcline* de Fredrikswärn (chatoyant) ou de Bodenmais (vert non chatoyant), *Murchisonite* du Devonshire, *hyalophane* de Binnen, éprouvent toutes, sous l'influence de la chaleur, des modifications permanentes et temporaires analogues à celles du feldspath vitreux de Wehr. Calcinés au rouge sombre ou au rouge vif, les échantillons les plus transparents et les plus homogènes, comme ceux de Wehr et de la Somma, conservent leur aspect primitif sans autre changement apparent que celui des fissures, parallèles à leurs deux clivages rectangulaires, qui deviennent plus prononcées; d'autres prennent une teinte laiteuse plus ou moins marquée; d'autres enfin, comme ceux des trachytes, deviennent presque complétement opaques. En adoptant pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique de 118° 48', le plan des axes optiques est tantôt parallèle à la diagonale horizontale de la base, tantôt parallèle au plan de symétrie de ce prisme. A température égale, l'axe de plus *grande* élasticité optique, qui coïncide toujours avec la bissectrice *aiguë*, fait avec la diagonale inclinée un angle légèrement différent pour chaque variété : en opérant avec de la lumière rouge à 22 degrés centigrades, j'ai trouvé en effet cet angle de 4° 18' dans l'*orthose* de Wehr, de 5° 15' dans l'*adulaire* du Saint-Gothard, de 5 degrés environ dans le *loxoclase* de New-York, et de 10° 10' environ dans le *microcline* opalisant de Fredrikswärn. La dispersion du même axe paraît au contraire sensiblement constante, car la bissectrice des axes rouges fait avec la bissectrice des axes bleus un angle égal à 0° 26' dans l'*adulaire* du Saint-Gothard et à 0° 28' dans l'*orthose* de Wehr.

Les feldspaths du sixième système cristallin, tels que l'*al-*

bite, l'*oligoclase*, le *labradorite* et l'*anorthite*, n'éprouvent par la chaleur aucun changement temporaire ou permanent dans leurs propriétés optiques biréfringentes. Les axes optiques y sont toujours orientés à très-peu près comme dans l'albite, et leur bissectrice aiguë est *positive*; leur écartement dans l'air dépasse 135 degrés. On est donc porté à supposer que, quel qu'ait été le mode de formation de ces feldspaths et malgré l'association assez fréquente des deux premiers avec l'orthose, ils n'ont peut-être pas été soumis dans la nature aux mêmes influences que ceux dont l'adulaire est le type.

Les cristaux de *cymophane* (GlO, Al^2O^3) du Brésil, et ceux de *Brookite* (TiO^2) de la Tête-Noire et du Dauphiné, offrent souvent des plages dans lesquelles les axes optiques présentent à la température ordinaire des écartements très-différents et une orientation qui peut avoir lieu dans deux plans rectangulaires entre eux, avec une dispersion d'autant plus considérable que l'écartement est plus petit. Il existe donc une grande analogie entre la constitution physique de ces deux minéraux et celle des feldspaths du cinquième système cristallin. Aussi, quoique les axes d'élasticité optique coïncident nécessairement toujours avec les axes cristallographiques et que leur longueur relative puisse seule varier, la calcination détermine-t-elle dans leurs propriétés optiques biréfringentes des modifications permanentes et temporaires entièrement semblables à celles que j'ai découvertes dans l'orthose. Si l'on rapporte les formes de la cymophane à un prisme rhomboïdal droit de 119° 46′ on voit, dans les cristaux du Brésil les plus transparents et les plus homogènes, que le plan des axes optiques est normal à la base et que la bissectrice aiguë *positive* est parallèle à la petite diagonale de cette face; vers 20 degrés centigrades l'angle des axes correspondant au rouge s'y élève jusqu'à 120 degrés et celui des axes correspondant au violet jusqu'à 118 degrés. Certaines plages à reflets opalins mon-

… rouges réunis et des axes bleus séparés dans … parallèle à la base; d'autres plages offrent les axes … ndant à toutes les couleurs séparés dans ce même … élévation de température a pour effet de rappro… les axes orientés parallèlement à la base et d'écarter … dont l'orientation lui est perpendiculaire. Jusqu'au … ge naissant les changements ne sont que temporaires; … s une calcination de quinze minutes, à la température … a fusion de l'argent, suffit pour les rendre permanents et … considérables. La p… …oids n'est, comme pour … hose, que de 1 milligram… …ar gramme et l'aspect ex… le la substance n'est … …nent modifié; seulement, … a cymophane, ce sont … …ages laiteuses intérieures … semblent avoir été formées … …ne température notable-ment plus basse que les plages … …nsparentes.

Pour la *Brookite*, dont les … …mes cristallines peuvent être regardées comme dérivant … …n prisme rhombique de 99° 50', le plan des axes optiques est tantôt parallèle, tantôt perpendiculaire à la base; la bissectrice est *positive* et reste toujours parallèle à la petite diagonale de cette face. La dispersion est très-considérable, et lorsque les axes sont situés dans le plan de la base, les rouges sont plus écartés que les violets; leur écartement augmente d'une manière temporaire par une calcination faible, et d'une manière permanente par une calcination plus énergique. Dans un échantillon du Dauphiné, où l'angle des axes rouges était de 52 degrés à 20 degrés centigrades, j'ai observé que l'écartement était devenu temporairement de 65 degrés à 220 degrés centigrades. Une autre plaque, chauffée avec précaution au rouge vif dans un moufle, a éprouvé une modification permanente qui a porté l'angle de ses axes rouges de 42 à 47 degrés.

Les considérations présentées plus haut sur les perturbations permanentes que le changement de température amène dans l'équilibre moléculaire du feldspath orthose

sont évidemment applicables à la cymophane et à la Brookite; ces perturbations sont donc entièrement indépendantes de la composition chimique; on ne peut pas d'ailleurs les attribuer à des effets de trempe à cause des expériences faites dans les fours de Sèvres, où le refroidissement dure plus de six jours, et elles paraissent n'avoir de relation qu'avec la disposition des molécules physiques dans les corps cristallisés. Par conséquent, on doit admettre que dans une même espèce minérale, et malgré l'absence de toute substitution isomorphe, l'écartement et l'orientation des axes optiques, loin d'être caractéristiques, peuvent varier avec la température à laquelle les cristaux *sont* ou *ont été* soumis.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la constitution de la mélampyrine; par MM. E. Erlenmeyer et J.-A. Wanklyn (1).

Après avoir fait la découverte remarquable de la réduction de la mannite par l'acide iodhydrique (2), les auteurs ont réussi à réduire la mélampyrine.

M. Gilmer a démontré récemment que cette substance, que Hünefeld a retirée du *Melampyrum nemorosum,* est identique avec la dulcine de Laurent.

Les expériences de M. Gilmer ont confirmé la formule

$$\text{Ɵ}^6H^{14}\text{Θ}^6,$$

par laquelle Laurent avait représenté la composition de la dulcine, qui est un isomère de la mannite.

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie,* t. V, p. 641 (1862), n° 21.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXV, p. 364.

Après s'être assurés de la pureté de leur mélampyrine, qui se distingue de la mannite par une moins grande solubilité dans l'eau (1), MM. Erlenmeyer et Wanklyn ont distillé 4 grammes de cette substance avec 60 centimètres cubes d'acide iodhydrique concentré (bouillant à 126°). De l'iode a été mis en liberté, et il a distillé une huile plus dense que l'eau et possédant l'odeur de l'iodure d'hexyle. On en a obtenu 2 grammes.

Dans une autre expérience, où 20 grammes de mélampyrine avaient été décomposés par 230 centimètres cubes d'acide iodhydrique, on a obtenu seulement 5gr,5 d'iodure brut. Cet iodure a distillé entre 165° et 175° et a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^6 H^{13} I.$$

Ayant décomposé cet iodure par une solution alcoolique de potasse, les auteurs ont obtenu de l hexylène, bouillant entre 68-70° et qui, combiné avec le brome, a donné un bromure $C^6 H^{12} Br^2$.

Ces expériences démontrent que la mélampyrine renferme le même noyau carboné que la mannite. Les deux corps sont métamères, et on pourrait expliquer cette métamérie en supposant que, dans un des deux corps, un certain atome de carbone est combiné avec de l'hydrogène, tandis que le même atome de carbone serait combiné, dans l'autre corps, avec le groupe ΘH. Ainsi, si l'on adoptait pour la mannite la formule

$$C^6 H^8 (\Theta H)^5 \Theta H,$$

on pourrait représenter la composition de la mélampyrine par la formule

$$C^6 H^7 (\Theta H)^5 H.\Theta H.$$

---

(1) 100 parties d'eau à 16°,5 dissolvent 2,94 parties de mélampyrine.
100 » 16,07 » de mannite.

Ces formules représentent deux groupements isomériques, mais il est clair qu'en remplaçant par de l'iode le groupe ΘH à la fin de la formule, et par de l'hydrogène les cinq $(\Theta H)^5$ placés au milieu, on doit obtenir, dans les deux cas le même produit, savoir l'iodure d'hexyle.

Telle est l'explication ingénieuse que les auteurs proposent pour expliquer l'isomérie dont il s'agit. En terminant ils annoncent l'intention de soumettre à l'action de l'acide iodhydrique d'autres corps appartenant au groupe des sucres.

Observations additionnelles sur les principes immédiats des lichens; par M. J. Stenhouse (1).

M. Schunck a exprimé l'opinion que les différents composés obtenus en faisant bouillir les acides lécanorique, érythrique, alpha- et béta-orselliques avec de l'alcool, constituaient tous un seul et même éther, savoir : la pseudo-érythrine de Heeren.

M. Hesse a extrait récemment du *Rocella tinctoria*, var. *fuciformis*, un principe colorable auquel il a restitué le nom d'*érythrine* (Heeren). En faisant bouillir ce corps avec de l'alcool concentré, il a obtenu un éther qu'il nomme *orsellinique*, et dont il représente la composition par la formule

$$C^{16}H^7(C^4H^5)O^8.$$

Dans cet éther il a réussi à remplacer 2 atomes d'hydrogène par 2 atomes de brome ou de chlore. L'auteur cite quelques expériences qui confirment les faits avancés par M. Hesse.

M. Stenhouse a montré, dès 1848, que lorsque l'éthyle-érythrine, alors connue sous le nom d'*éther érythrique*, est soumise à l'ébullition avec de la baryte ou de la potasse caus-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, p. 263; 3 octobre 1862.

... l'alcool bouillant sur l'érythrine.

$$\ldots H^{8}O^{2} = \underbrace{C^{24}H^{10}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} + 2\underbrace{C^{20}H^{12}O^{8}}_{\text{Éther orsellinique.}} + 2HO.$$

... des alcalis bouillants sur l'érythrine.

$$\ldots O^{18} + 2HO = \underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} + 2\underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide orsellinique.}}$$

... on ultérieure la picroérythrine est transfor-... glucine, orcine et acide carbonique, et l'acide ... n acide carbonique et en orcine.

$$\ldots H^{16}O^{14} + 2HO = \underbrace{C^{8}H^{10}O^{8}}_{\text{Érythroglucine.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}} + 2CO^{2}$$

$$2\underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide orsellinique.}} = 2\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}} + 4CO^{2}.$$

... une nouvelle classe de combinaisons plombiques;
par M. L. Carius (1).

... te des combinaisons plombiques qu'on peut envi-... mme renfermant les éléments de l'acétate plombique ... u chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb, ... ore comme des acétines correspondant au glycol ... chlorhydrique :

$$ClPb, C^{2}H^{3}PbO^{2} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^{2}H^{3}O \\ Pb \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}.$$

... existence de tels composés fournit un argument en fa-... de la diatomicité du plomb, et indique la nécessité de ... bler le poids atomique de ce métal $Pb = 207,4$.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 87 (nouvelle série, XLIX); janvier 1863.

tique, il se dégage des vapeurs d'alcool et qu'il se forme de l'érythroglucine (érythromannite, érythrite) et de l'orcine. Dans les mêmes circonstances l'acide alpha-orsellique (le principe colorable de divers lichens du genre *Lecanora*, *Varioraria*, *Evernia*) ne donne que de l'orcine. Mais, chose curieuse, lorsqu'on fait bouillir son éther avec de la chaux ou un autre alcali il se forme, indépendamment de l'orcine, de l'érythroglucine $C^8H^{10}O^8$.

Le groupe éthylique du composé éthyl-alpha-orsellique paraît donc jouer un certain rôle dans la production de l'érythromannite. Si l'on remplace l'éthyle par du méthyle, et si l'on soumet à l'action des alcalis le composé méthyl-alpha-orsellique, on n'obtient que de l'orcine et pas trace d'un composé analogue à l'érythroglucine.

Considérant la grande analogie de l'érythroglucine avec la mannite, l'auteur a été conduit à traiter le premier composé par l'acide iodhydrique. Il a employé le procédé décrit par MM. Wanklyn et Erlenmeyer pour la réduction de la mannite, et a obtenu une petite quantité d'un corps oléagineux, doué d'une odeur éthérée, plus dense que l'eau, mêlé à un excès d'iode, et qui après un traitement convenable est devenu incolore et a passé à la distillation à 90°. Il a donné à l'analyse C 27,39 et H 5,75, nombres qui se rapprochent de ceux que donneraient l'iodure de propyle ou l'iodure de butyle (1).

En terminant, l'auteur donne quelques équations qui expriment, d'après lui et d'autres auteurs, les métamorphoses de quelques-uns des corps extraits des lichens.

---

(1) Nous croyons devoir communiquer ici une note manuscrite qui accompagnait le Mémoire de M. Stenhouse :

« J'ai appris récemment qu'une expérience semblable, faite avec l'érythromannite par M. de Luynes, a été décrite dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 13 octobre 1862. Mon Mémoire a été communiqué à la Société Royale dix jours avant cette date. Mes expériences ont été faites dans le cours du mois de juin. » (J. S.)

I. *Action de l'alcool bouillant sur l'érythrine.*

$$\underbrace{C^{56}H^{38}O^{28}}_{\text{Érythrine.}} + 2C^4H^6O^2 = \underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} + \underbrace{2C^{20}H^{12}O^8}_{\text{Éther orsellinique.}} + 2HO.$$

II. *Action des alcalis bouillants sur l'érythrine.*

a. $$\underbrace{C^{56}H^{38}O^{28}}_{\text{Érythrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} + \underbrace{2C^{16}H^8O^8}_{\text{Acide orsellinique.}}$$

Par une action ultérieure la picroérythrine est transformée en érythroglucine, orcine et acide carbonique, et l'acide orsellinique en acide carbonique et en orcine.

b. $$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Picroérythrine.}} + 2HO = \underbrace{C^8H^{10}O^8}_{\text{Érythroglucine.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Orcine.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{2C^{16}H^8O^8}_{\text{Acide orsellinique.}} = \underbrace{2C^{14}H^8O^4}_{\text{Orcine.}} + 4CO^2.$$

Sur une nouvelle classe de combinaisons plombiques ;
par M. L. Carius (1).

Il existe des combinaisons plombiques qu'on peut envisager comme renfermant les éléments de l'acétate plombique unis à du chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb, ou encore comme des acétines correspondant au glycol acéto-chlorhydrique :

$$ClPb, \mathrm{C}^2H^3Pb\mathrm{O}^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} \mathrm{C}^2H^3\mathrm{O} \\ Pb \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \mathrm{O} \\ Cl \end{matrix}.$$

L'existence de tels composés fournit un argument en faveu de la diatomicité du plomb, et indique la nécessité de doubler le poids atomique de ce métal $Pb = 207,4$.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 87 (nouvelle série, t. XLIX); janvier 1863.

1. Ces composés se forment par l'addition directe du chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb récemment précipité à une solution d'acétate de plomb additionnée d'acide acétique. Ainsi, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à un mélange intime de chlorure de plomb récemment précipité et d'acétate plombique anhydre, de manière que la masse se transforme en une bouillie épaisse, celle-ci se prend au bout de quelques secondes, avec dégagement de chaleur, en une masse blanche, solide, non cristalline, qu'on peut débarrasser d'acide acétique en la comprimant entre des feuilles de papier. Lorsqu'on chauffe un tel mélange dans un tube fermé à 130° ou 140°, on obtient la combinaison en prismes microscopiques.

2. Les composés dont il s'agit prennent naissance, en second lieu, par l'action des chlorures, bromures, iodures des radicaux alcooliques sur l'acétate plombique. Les équations suivantes rendent compte de ces réactions :

$$\mathrm{C^2H^5Cl} + \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^2H^3\Theta})^2\\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix},$$

$$\mathrm{C^2H^4Br^2} + 2\left[\left.\begin{matrix}(\mathrm{C^2H^3\Theta})^2\\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right\}\Theta^2\right] = \left.\begin{matrix}(\mathrm{C^2H^3\Theta})^2\\ \mathrm{C^2H^4}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{Br}\end{matrix}.$$

Lorsqu'on a employé un excès du chlorure, bromure ou iodure organique, celui-ci réagit sur le composé plombique obtenu, et il se forme finalement du chlorure, bromure ou iodure de plomb :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{Pb}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix} + \mathrm{C^2H^5Cl} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{PbCl^2}.$$

Pour obtenir le composé chloré ou bromé en cristaux aussi volumineux que possible, on chauffe pendant quelques heures dans un tube fermé à 180° un mélange de 1 molécule de chlorure ou de bromure d'éthylène, 1 molécule d'acétate plombique anhydre, 1 molécule d'acide acétique. Le composé iodé s'obtient cristallisé, lorsqu'on

chauffe à 140° 1 molécule d'iodure d'éthyle avec un peu plus de 1 molécule d'acétate de plomb anhydre et 1 molécule d'acide acétique.

Chloracétine plombique. $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Pb \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}$. — Ce corps cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qu'on a pu obtenir longs de 4 millimètres. Les cristaux sont transparents et très-brillants. L'acide acétique seul les dissout sans décomposition, et encore en petite quantité. L'alcool les décompose lentement en acétate de plomb qui se dissout, et en chlorure de plomb. L'eau les rend d'abord opaques, puis les réduit en une poudre qui finit par se dissoudre en laissant un résidu de chlorure de plomb.

La *bromacétine plombique* $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Pb \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Br \end{matrix}$ n'a pas pu être obtenue en cristaux aussi volumineux que la combinaison précédente. Elle se comporte comme celle-ci avec les dissolvants.

L'*iodacétine plombique* $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Pb \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ I \end{matrix}$ cristallise comme les composés précédents, dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

Tous ces composés se dissolvent dans l'eau en laissant un faible résidu de chlorure, bromure ou iodure de plomb. L'expérience apprend que ces derniers corps se dissolvent facilement dans des solutions aqueuses d'acétate plombique, quelle que soit la concentration de la solution.

1 molécule de chlorure de plomb fraîchement précipité, $PbCl^2$, exige, pour sa solution complète, 3 molécules d'acétate de plomb. Lorsqu'on évapore la solution, elle se prend par le refroidissement en une masse solide, d'un blanc éclatant, formée de prismes déliés qui sont souvent longs de 10 millimètres. On les purifie en les comprimant entre des doubles de papier et les faisant cristalliser de nouveau.

Ils renferment $\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Pb \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} (C^2H^3\Theta)^2 \\ Pb \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 3H^2\Theta$,

et à 100° ils perdent leur eau de cristallisation. Ils se dissolvent dans l'eau sans altération, mais l'acide acétique en extrait de l'acétate plombique et laisse un résidu de chloracétine plombique.

Le chlorure d'argent est complétement insoluble dans une solution d'acétate de plomb, et lorsqu'on précipite par l'acide chlorhydrique une solution renfermant du nitrate d'argent et un grand excès d'acétate de plomb, on obtient du chlorure d'argent parfaitement pur.

Sur les hydrures des radicaux alcooliques contenus dans les produits de distillation du *cannel-coal*; par M. C. Schorlemmer (1).

L'huile de houille légère a reçu dans ces dernières années des applications si nombreuses et si importantes, que le goudron obtenu dans la fabrication du gaz ne suffit plus pour la préparation de cette huile, et qu'on a commencé, depuis quelque temps, à soumettre à la distillation des quantités considérables de houille dans le but d'obtenir les produits les plus volatils qui se forment dans cette opération. Le rendement est d'autant plus considérable, que la température où la houille se décompose est plus basse et qu'on évite avec plus de soin de soumettre à l'action d'une température rouge les produits une fois formés. L'huile légère qui a été employée dans ces recherches provenait de la distillation du *cannel-coal* de Wigan (Lancashire), et cette distillation était effectuée de telle sorte que la partie inférieure seulement des cornues était portée au rouge.

Il a été impossible de séparer de l'huile brute, par dis-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 103 (nouvelle série, t. XLIX); janvier 1863.



tillation fractionnée, des carbures à point d'ébullition constant. On a obtenu en grande quantité un produit bouillant entre 35° et 45°, et un autre dont le point d'ébullition était situé au-dessus de 61°. Pour purifier les produits contenus dans la partie de l'huile qui distille au-dessous de 120°, on a employé le procédé suivant :

Cette huile a été agitée avec son volume d'acide sulfurique du commerce ; au bout de quelque temps le mélange a laissé dégager de l'acide sulfureux en abondance. Après un contact prolongé pendant quelques jours, on a décanté la partie surnageante, on l'a lavée à l'eau et rectifiée ; il est resté dans la cornue une quantité considérable d'une matière résineuse noire, et le produit distillé renfermait de la benzine, du toluène, et les carbures non attaquables par l'acide sulfurique.

Pour la purification ultérieure de ces carbures on a employé le procédé indiqué par M. Greville Williams, et qui consiste à agiter l'huile à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique concentré, aussi longtemps que les liqueurs acides étendues d'eau laissent déposer des produits nitrés. L'huile a ensuite été lavée avec de l'eau, séchée sur de la potasse caustique, et rectifiée sur le sodium, jusqu'à ce que ce métal ne fût plus attaqué. Par la distillation fractionnée on en a isolé les quatre carbures suivants :

		Points d'ébullition.
Hydrure d'amyle,	C^5H^{12}......	39° à 40°
Hydrure de caproyle,	C^6H^{14}......	68° à 70°
Hydrure d'œnanthyle,	C^7H^{16}......	98° à 99°
Hydrure de caprylc,	C^8H^{18}......	119° à 120°

L'hydrure d'amyle est un liquide léger, mobile, doué d'une odeur agréable. Densité à 17° = 0,636.

M. Greville Williams a signalé récemment l'hydrure d'amyle parmi les produits de la distillation du boghead (1).

(1) M. Greville Williams a isolé des huiles légères provenant de la dis-

L'*hydrure de caproyle* ou *d'hexyle* C^6H^{14} est un liquide léger, mobile, doué d'une odeur aromatique agréable. Il bout à 68°-70°. Densité à 15°,5 = 0,678; densité de vapeur = 2,98; densité de vapeur théorique = 2,98. MM. Pelouze et Cahours ont démontré récemment que le pétrole américain renferme des quantités notables d'hydrure de caproyle.

L'*hydrure d'œnanthyle* ou *d'heptyle* C^7H^{16} bout de 98° à 99°. Densité = 0,709 à 17°,5; densité de vapeur = 3,49; densité de vapeur théorique = 3,46.

Lorsqu'on dirige du chlore dans de l'hydrure d'heptyle, le liquide s'échauffe et il se forme des produits de substitution qui ne sont pas tous volatils sans décomposition. En soumettant à la distillation fractionnée les produits chlorés qui passent sans altération, on obtient une quantité assez notable d'un liquide bouillant de 150° à 152° (non corrigé), et qui possède la composition du chlorure d'œnanthyle $C^7H^{15}Cl$.

Le chlorure d'œnanthyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, brûlant avec une flamme fuligineuse bordée de vert et possédant à 19° une densité de 0,891.

---

tillation du boghead, indépendamment des carbures C^nH^{2n-6} et C^nH^{2n} (*), des carbures C^2H^{2n+2} et, parmi ces derniers, un carbure C^6H^{14} qu'il a désigné provisoirement sous le nom de *propyle*. Mais ce carbure pouvait être soit du propyle $\left\{\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\right.$, soit de l'hydrure de caproyle $\left.\begin{matrix} C^6H^{13} \\ H \end{matrix}\right\}$. M. Greville Williams admet la réalité de la dernière supposition. Il a réussi, en effet, à retirer des mêmes huiles légères un carbure bouillant entre 30° et 40°, et dont la composition était représentée par la formule

$$C^5H^{12}.$$

Ce carbure d'hydrogène ne peut être que de l'hydrure d'amyle, et ce fait justifie la supposition que les autres carbures C^nH^{2n+2} que M. G. Williams a retirés des huiles légères du goudron de boghead sont les homologues du gaz des marais.

(*) C = 12; H = 1; O = 16.

Lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps, de 120° à 130°, avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, il se sépare du chlorure de potassium ; la liqueur alcoolique mélangée d'eau laisse surnager de l'acétate d'œnanthyle sous forme d'une huile légère et douée d'une odeur de fruits analogue à celle de l'acétate d'amyle. Cet éther est très-facilement décomposé par la potasse caustique, avec formation d'alcool œnanthylique. Celui-ci possède une odeur analogue à celle de l'alcool caprylique préparé avec l'huile de ricin. Indépendamment du chlorure d'œnanthyle, il se forme, dans l'action du chlore sur l'hydrure d'œnanthyle, d'autres produits chlorés, volatils sans décomposition, mais qu'on n'a pas pu obtenir avec un point d'ébullition constant. En les chauffant avec du sodium on a enlevé le chlore et on a obtenu un carbure d'hydrogène bouillant entre 95° et 100° et possédant la composition de l'œnanthylène Ɵ^7H^{14}.

L'*hydrure de capryle* ou *d'octyle* Ɵ^8H^{18} bout de 119° à 120°. Densité à 17°,5 = 0,719. Densité de vapeur = 3,98. Densité de vapeur théorique = 3,95. Il est probablement identique avec le carbure d'hydrogène Ɵ^8H^{18} que M. Greville Williams a retiré des huiles du boghead, et qu'il a désigné sous le nom de *butyle*. Le chlore agit sur l'hydrure de capryle comme sur l'hydrure d'œnanthyle. Une partie des produits chlorés formés se décompose à l'ébullition avec dégagement d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon. On a pu séparer des produits non décomposés un chlorure bouillant de 170° à 172° (non corrigé) et possédant la composition et les propriétés du chlorure de capryle $\text{Ɵ}^8H^{17}Cl$.

Le chlorure de capryle est un liquide incolore, doué d'une odeur faible mais agréable d'oranges, d'une densité de 0,892 à 18°.

Les produits chlorés supérieurs, formés par l'action du chlore sur l'hydrure de capryle, sont facilement décomposés par le sodium, avec formation de la combinaison bleue décrite par M. Bouis. Après plusieurs traitements par le

sodium, on a obtenu un hydrogène carboné bouillant entre 15° et 125°, et dont la plus grande partie a distillé entre 115° et 117°. Ce corps possède la composition du caprylène. L'auteur s'est assuré que les huiles du cannel-coal bouillant à des températures élevées renferment de même des carbures d'hydrogène inattaquables par les acides les plus énergiques, et il paraît, d'après cela, que toute la série des hydrures existe dans ces produits. La paraffine, qui résiste à l'action de tous les acides, forme peut-être un des termes les plus élevés de cette série. Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Roscoe.

Sur l'acide hypobromeux ; par M. William Dancer (1).

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution étendue de potasse, on obtient une liqueur qui blanchit les matières colorantes organiques. Soumise à la distillation, cette liqueur donne un produit qui ne possède pas de propriétés décolorantes et qui ne renferme pas de bromures.

Au contact des solutions des carbonates alcalins, le brome donne, avec dégagement d'acide carbonique, une liqueur colorée en jaune, qui possède des propriétés décolorantes. Lorsqu'on expose cette solution à l'air, ou lorsqu'on la chauffe à 30°, elle devient incolore en dégageant du brome et en perdant la propriété de blanchir.

Une solution de phosphate de soude se comporte de même. Le brome est absorbé par la chaux éteinte. On obtient une poudre rouge-brun, qui blanchit par l'addition de l'eau. Elle possède une odeur analogue à celle du chlorure de chaux, et blanchit les matières colorantes organiques. En filtrant la liqueur on obtient une solution faiblement colorée en jaune, qui, même lorsqu'elle est très-étendue,

---

(1) Dissertation inaugurale par le *Dalton Scholarship* dans Owen's College, à Manchester.

dégage du brome par l'action des acides minéraux étendus. Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution concentrée d'hypobromite calcique, il se dégage pareillement du brome; mais lorsqu'on fait passer lentement de l'acide carbonique dans la solution très-étendue et qu'on distille la liqueur dans le vide, le produit distillé renferme, indépendamment d'une certaine quantité de brome libre, de l'acide hypobromeux.

L'hydrate de baryte se comporte avec le brome comme l'hydrate de chaux.

Action du brome sur une solution de nitrate d'argent. — Lorsqu'on agite de l'eau de brome avec une solution de nitrate d'argent, la couleur du brome disparaît, et la liqueur prend des propriétés décolorantes. Soumise à la distillation, cette liqueur laisse dégager d'abord du brome; mais les derniers produits sont colorés en jaune paille et sont doués de propriétés décolorantes.

Lorsqu'on effectue cette distillation dans une atmosphère raréfiée, sous une pression de 50 millimètres de mercure, le point d'ébullition ne s'élève pas au delà de 40°, et alors il ne se dégage pas de brome, mais on obtient un liquide acide, jaune paille, très-décolorant. Dès que la température s'élève à 60°, il y a décomposition. Ce liquide a été analysé d'après la méthode de MM. Calvert et Davis. On y a ajouté une solution d'acide sulfureux pur et on a dosé l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique formés. On a trouvé ainsi que le brome et l'oxygène sont unis dans le rapport de 80 à 8 qui est exprimé par la formule

$$BrO.$$

On s'est assuré d'ailleurs que, par l'action du brome sur le nitrate d'argent, la moitié du brome se convertit en acide hypobromeux.

La solution d'acide hypobromeux décompose lentement le nitrate d'argent avec formation de bromure d'argent.

Action de l'eau de brome sur l'oxyde de mercure et sur l'oxyde d'argent. — Lorsqu'on agite de l'oxyde mercurique avec de l'eau de brome, celle-ci perd sa couleur et l'on obtient une solution jaunâtre qui possède l'odeur particulière de l'acide hypobromeux et qui est douée de propriétés décolorantes. On peut la distiller sans décomposition dans une atmosphère raréfiée. Mais, lorsqu'on chauffe à la pression ordinaire la solution concentrée, elle se décompose déjà à 30°.

Lorsqu'on agite de l'eau de brome avec un excès d'oxyde d'argent et qu'on décante rapidement la solution dès qu'elle est décolorée, celle-ci renferme de l'acide hypobromeux; mais lorsqu'on agite cette solution d'acide hypobromeux avec de l'oxyde d'argent, il se manifeste bientôt un dégagement d'oxygène, la liqueur devient incolore, et il se forme du bromure d'argent (1).

Action du brome sur l'oxyde mercurique sec. — Lorsqu'on ajoute du brome à un excès d'oxyde mercurique sec, le mélange s'échauffe fortement. Lorsqu'on chauffe les deux corps dans des tubes scellés, le brome disparaît bientôt et l'on obtient une poudre douée de l'odeur du chlorure de chaux et qui, humectée d'eau, possède des propriétés décolorantes. En présence d'un excès de brome il se forme une masse solide non décolorante. Dans les deux cas, une quantité considérable d'oxygène est mise en liberté.

---

(1) Il y a ici réduction réciproque de deux composés oxygénés instables; c'est un nouvel exemple de ces réactions si curieuses observées par MM. Brodie et Schœnbein. La réduction s'opère par *double décomposition*, car à l'affinité du brome pour l'argent vient se joindre l'affinité de l'oxygène pour l'oxygène. L'atome d'oxygène de l'oxyde vient se combiner avec l'atome d'oxygène de l'acide pour former 1 molécule d'oxygène libre

$$AgO + BrO = AgBr + OO.$$

Cette réaction et ses analogues constituent un argument excellent en faveur de cette hypothèse que l'oxygène libre est formé de 2 atomes de ce corps et que le poids moléculaire de l'oxygène est de 32.

(*Voir* la note de la page 374, t. XLVIII.) (A. W.)

On s'est assuré par l'analyse que le produit décolorant est formé par un mélange de bromure de mercure, d'hypobromite mercurique et d'oxyde de mercure en excès.

Toutes les méthodes que l'auteur a employées pour préparer de l'acide hypobromeux anhydre ont donné un résultat négatif. Il donne, en terminant, le tableau suivant qui indique la solubilité du brome dans l'eau, déduite d'expériences directes.

Température de l'eau.	Brome dans 100 parties d'eau bromée.
5°	3,600
10°	3,327
15°	3,226
20°	3,208
25°	3,167
30°	3,126

Sur la synthèse d'acides tribasiques; par M. Maxwell Simpson (1).

Dans un Mémoire précédent, l'auteur a démontré que les cyanures des radicaux diatomiques (des glycols) donnent, lorsqu'on les traite par la potasse, des acides bibasiques qui renferment 4 équivalents de carbone de plus que les radicaux dont ils dérivent. L'analogie conduit à admettre que les tricyanures donneraient dans ces circonstances des acides tribasiques. Ainsi, le cyanure d'éthylène formant de l'acide succinique par l'action de la potasse, on pourrait supposer que le cyanure d'allyle donnerait un acide tribasique $C^{12}H^{8}O^{12}$.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{C^4H^4Cy^2} + 2\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 4HO = \underset{\text{Succinate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\K^2\end{matrix}\right\}O^4} + 2AzH^3,$$

$$\underset{\text{Cyanure d'allyle.}}{C^6H^5Cy^3} + 3\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + 6HO = \left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^6)'''\\K^3\end{matrix}\right\}O^6 + 3AzH^3.$$

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 236; juillet 1862.

Cette supposition a été confirmée par les expériences suivantes.

Une molécule de tribromure d'allyle $C^6 H^5 Br^3$ a été chauffée au bain-marie, en vase clos, avec 3 molécules de cyanure de potassium et une quantité notable d'alcool. Au bout de seize heures on a trouvé que le cyanure de potassium avait été converti presque entièrement en bromure. On a séparé la solution alcoolique, qui devait contenir le tricyanure d'allyle, on y a dissous de la potasse solide, et on a fait bouillir la solution au bain-marie. Elle a laissé dégager une quantité notable d'ammoniaque. Aussitôt que ce dégagement a cessé, l'alcool a été distillé et le résidu a été sursaturé avec précaution par l'acide nitrique, qui a mis en liberté l'acide organique formé et a décomposé partiellement une matière noire goudronneuse. Le tout a été amené à siccité à une basse température, et le résidu sec a été épuisé par l'alcool qui a dissous l'acide organique libre. La solution alcoolique ayant été évaporée à siccité, le résidu a été neutralisé par l'ammoniaque, et la solution ammoniacale a été précipitée par le nitrate d'argent. Finalement l'acide a été séparé du sel argentique par l'hydrogène sulfuré, et purifié par deux cristallisations dans l'eau. Les cristaux obtenus ayant été soumis à l'analyse, on a obtenu des nombres qui concordent bien avec la formule

$$C^{12} H^8 O^{12}.$$

Le sel d'argent lui-même renferme $C^{12} H^5 Ag^3 O^{12}$.

Le nouvel acide forme des cristaux presque incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils possèdent une saveur acide agréable. Leur solution donne avec l'acétate de plomb un précipité abondant, soluble dans l'acide acétique concentré. Neutralisée, cette solution donne, avec le perchlorure de fer, un précipité rouge-brun. Elle ne précipite ni la solution de chlorure de barium, ni celle de chlorure de calcium, mais par l'addition d'une certaine quantité d'alcool à ces mélanges, on obtient des précipités abondants.

Ces réactions sont semblables à celles de l'acide succinique, mais le nouvel acide se distingue de ce dernier par la manière dont il se comporte lorsqu'on le chauffe. Il fond à 158° et se décompose à une température plus élevée.

La nature tribasique de cet acide, déjà évidente par son mode de formation, se déduit de la composition du sel d'argent.

L'auteur n'a pas encore réussi à obtenir le tricyanure d'allyle dans un état de pureté suffisante pour l'analyse. Il exprime par la formule suivante les relations qui existent entre l'acide succinique et le nouvel acide :

$$\underbrace{2\,HO, (C^4H^4)'' \left\{ \begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \end{matrix} \right\} O^2}_{\text{Acide succinique.}} \qquad \underbrace{3\,HO, (C^6H^5)''' \left\{ \begin{matrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \\ C^2O^2 \end{matrix} \right\} O^3.}_{\text{Nouvel acide.}}$$

Action du chlorure d'iode sur l'éthylène et sur le propylène; par M. Maxwell Simpson (1).

M. Maxwell Simpson a décrit, dans une précédente communication, un chloro-iodure d'éthylène C^4H^4ICl qui a été obtenu en faisant réagir le chlorure d'iode sur l'iodure d'éthylène. Il s'est assuré depuis que le même corps peut être formé par l'action du chlorure d'iode sur le gaz éthylène. On fait passer le gaz oléfiant à travers une solution aqueuse de chlorure d'iode, on lave avec de la potasse caustique l'huile rouge qui se dépose au fond du vase, et on distille. Ce qui passe au-dessus de 145° est le chloro-iodure d'éthylène.

La densité de ce corps est égale à 2,151. Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, il forme de l'iodure de potassium et il dégage un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert et qui est probablement l'éthylène chloré.

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 278; octobre 1862.

Dans cette réaction le chloro-iodure d'éthylène se comporte comme l'iodhydrate d'éthylène chloré

$$C^4 H^3 Cl . HI.$$

Le propylène dérivé de la glycérine forme de même une huile, lorsqu'on le fait passer à travers une solution de chlorure d'iode. Pour purifier ce corps oléagineux, il est nécessaire de le distiller dans le vide, et de rejeter les produits qui passent d'abord et en dernier lieu.

Le chloro-iodure de propylène $C^6 H^6 Cl I$ est un liquide incolore lorsqu'il est fraîchement préparé. Il possède une odeur éthérée et une saveur douce. Sa densité, à 0°, est égale à 1,932. Lorsqu'on essaye de le distiller à la pression ordinaire, il se décompose en dégageant de l'acide iodhydrique. La potasse alcoolique le dédouble en iodure de potassium et en un liquide très-volatil qui est probablement le chlorure d'allyle $C^6 H^5 Cl$. En appliquant ces procédés à d'autres hydrocarbures, on obtiendrait probablement des produits semblables à ceux qui viennent d'être décrits.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la direction des vibrations dans la lumière polarisée rectilignement; par M. Quincke (1).

Lue à l'Académie des Sciences de Berlin, le 18 décembre 1862.

M. Quincke pense que les considérations suivantes peuvent servir à résoudre la question tant controversée de la direction des vibrations dans la lumière polarisée.

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; décembre 1862.

On sait que les deux composantes d'un rayon polarisé, c'est-à-dire les deux rayons polarisés dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire dont on peut supposer que ce rayon est formé, prennent dans la réflexion une différence de phase qui varie avec l'incidence. D'autre part, des vibrations perpendiculaires au plan d'incidence ont, relativement à la surface réfléchissante, une situation invariable, quel que soit l'angle d'incidence; des vibrations dirigées dans le plan d'incidence et perpendiculaires au rayon font, au contraire, avec la surface réfléchissante, un angle égal à l'angle d'incidence et prennent successivement, par rapport à cette surface, toutes les situations possibles à mesure que l'incidence croît de 0 à 90 degrés. On peut présumer que le changement de phase, dû à la réflexion, est le même sous toutes les incidences et à la surface de tous les corps pour la première espèce de vibrations, et que, pour la deuxième espèce, il est, au contraire, fonction de l'incidence et de la nature du corps. M. Quincke estime tout au moins que, dans le premier cas, le changement de phase dû à la réflexion doit être beaucoup moins variable que dans le deuxième. Il suit de là que, si l'on fait interférer ensemble des rayons réfléchis sur deux surfaces de nature différente, les franges d'interférence devront occuper des positions sensiblement indépendantes de l'incidence, lorsque les vibrations des rayons lumineux s'exécuteront perpendiculairement au plan d'incidence, et qu'elles devront se déplacer d'une manière très-sensible lorsque, les vibrations lumineuses étant parallèles au plan d'incidence, l'angle d'incidence viendra à varier. Il suffit de soumettre tour à tour à cette épreuve des rayons polarisés dans le plan d'incidence et des rayons polarisés dans le plan perpendiculaire pour reconnaître quelle est la direction des vibrations de chacun d'eux.

A la surface de tous les corps, la différence de phase des deux composantes d'un rayon polarisé produite par la ré-

flexion est nulle sous l'incidence normale (ou égale à une demi-longueur d'onde suivant la manière dont on envisage les phénomènes) et augmente d'une demi-longueur d'onde dans le passage de l'incidence normale à l'incidence parallèle à la surface. Mais, tandis qu'à la surface des métaux le changement est continu, et sensible sous de très-petites incidences, M. Jamin a prouvé qu'à la surface du verre et des corps analogues, le changement s'opère presque tout entier entre des incidences très-rapprochées, voisines de celle qu'on a longtemps crue capable de polariser complétement la lumière. C'est donc en opposant l'une à l'autre une surface vitreuse et une surface métallique qu'on a le plus de chances d'observer les déplacements de franges dont il vient d'être question.

M. Quincke s'est servi d'un appareil d'interférences à peu près identique à l'appareil que M. Jamin a appliqué à l'étude des variations de l'indice de réfraction de l'eau (1). Les rayons solaires, renvoyés par un héliostat sur la fente étroite d'un collimateur, se réfléchissaient successivement sur deux glaces verticales à faces parallèles, d'épaisseurs exactement égales, légèrement inclinées l'une sur l'autre et séparées par un intervalle d'environ 20 centimètres. Des écrans de grandeur convenable ne laissaient passer que les rayons réfléchis d'abord par la première surface de la première glace, et ensuite par la seconde surface de la seconde glace, et les rayons réfléchis d'abord par la seconde surface de la première glace, et ensuite par la première surface de la seconde glace. Le système formé par la superposition de ces deux faisceaux étant reçu sur un prisme à sulfure de carbone de 60 degrés d'angle réfringent, on apercevait à la fois, en regardant directement le spectre, les bandes d'interférence et les raies de Fraunhofer.

---

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t XLII, p. 482.

Dans les conditions qu'on vient de décrire, l'examen de ces bandes ne pouvait rien apprendre relativement au problème qu'on avait en vue, mais si l'on argentait la moitié inférieure de la deuxième surface d'une des lames, on obtenait dans la portion supérieure du spectre deux systèmes de rayons interférents uniquement réfléchis sur des surfaces vitreuses, et dans la portion inférieure un système réfléchi deux fois sur des surfaces vitreuses, interférent avec un système réfléchi une fois sur une surface nitreuse et une fois sur une surface métallique. Ces deux derniers systèmes n'avaient pas exactement la même intensité, mais ils produisaient néanmoins des bandes d'interférence nettement visibles, qui ne coïncidaient pas avec les bandes de la portion supérieure du spectre. En mettant au devant de l'œil un prisme de Nicol, M. Quincke a pu séparer les effets de la lumière polarisée dans le plan d'incidence et de la lumière polarisée dans le plan perpendiculaire. Il a ainsi reconnu :

1° Que, lorsque la lumière était polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, les franges d'interférence de la moitié inférieure du spectre étaient exactement sur le prolongement des franges de la partie supérieure;

2° Que, lorsque la lumière était polarisée dans le plan d'incidence, les franges de la partie inférieure étaient déplacées par rapport aux franges de la partie supérieure d'une quantité qui pouvait s'élever jusqu'aux trois ou quatre dixièmes de l'intervalle de deux franges consécutives.

Ce sont donc les rayons polarisés dans le plan d'incidence qui paraissent exécuter leurs vibrations dans le plan d'incidence. En d'autres termes, les vibrations de la lumière polarisée doivent être regardées, si les raisonnements de M. Quincke sont exacts, comme parallèles au plan de polarisation (1).

---

(1) Sans vouloir apprécier d'une manière définitive la portée des raison-

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que le déplacement des franges observé sans prisme de Nicol est dû à l'excès d'intensité de la composante de la lumière réfléchie qui est polarisée dans le plan d'incidence.

On comprend aussi que l'expérience ne réussit pas sous les incidences où la lumière réfléchie par le verre est trop faible, ni sous les indices où cette lumière est trop forte, la réflexion à la première surface étant, dans ce dernier cas, une cause d'affaiblissement de la lumière qui pénètre dans les glaces et qui fournit les rayons réfléchis à la deuxième surface.

---

nements et des expériences de M. Quincke, et surtout sans vouloir atténuer le grand intérêt qui s'attache aux faits nouveaux qu'il a observés, nous ne croyons pas inutile de rappeler le raisonnement, pour le moins tout aussi plausible à notre avis, par lequel Cauchy avait déduit des lois de la réflexion de la lumière polarisée une conclusion exactement contraire :

« Faisons tomber, dit Cauchy, sur la surface de séparation de deux milieux isophanes un rayon polarisé, dans lequel les vibrations de l'éther soient parallèles à cette surface, et par conséquent transversales. Ces vibrations ne pourront donner naissance qu'à d'autres vibrations transversales; et, par suite, les vibrations non transversales venant à manquer, la réflexion et la réfraction produiront seulement deux rayons à vibrations transversales, l'un réfléchi, l'autre réfracté. J'ajoute que le rayon réfléchi ne pourra disparaître sous aucune incidence. Car, s'il disparaissait, alors en vertu du *principe* de la continuité du mouvement dans l'éther, le rayon réfracté ne pourrait être que la continuation du rayon incident, prolongé à travers le second milieu. Or cela ne saurait arriver, quand, les deux milieux étant de natures diverses, l'indice de réfraction ne se réduit pas à l'unité. Donc alors la réflexion ne peut faire disparaître un rayon incident, dans lequel les vibrations sont parallèles à la surface réfléchissante. Mais un rayon que la réflexion ne peut faire disparaître est précisément ce qu'on nomme un *rayon polarisé dans le plan d'incidence*. Donc, un rayon dans lequel les vibrations de l'éther sont parallèles à une surface sur laquelle il tombe, et, en conséquence, perpendiculaires au plan d'incidence, est polarisé dans ce plan. Donc, les vibrations du fluide éthéré, dans un rayon polarisé rectilignement, sont perpendiculaires au plan de polarisation. » (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 645.)

Il est douteux que la question dont il s'agit puisse être résolue par de simples *aperçus*. (V.)

RECHERCHES SUR LES AFFINITÉS.

De la formation et de la décomposition des éthers;

PAR MM. BERTHELOT ET L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

TROISIÈME PARTIE.

DE LA LIMITE EN GÉNÉRAL.

I. — Existence d'une limite.

1. Toutes les fois qu'on met en contact réciproque un acide et un alcool, leur combinaison s'effectue plus ou moins rapidement, suivant les conditions physiques de l'expérience. L'acide et l'alcool se neutralisent peu à peu et donnent lieu à deux nouveaux produits : l'eau et un éther composé. Mais, à mesure que la proportion de ceux-ci augmente aux dépens des substances primitives, on voit l'action se ralentir de plus en plus, en se rapprochant sans cesse d'un terme fixe, avec lequel elle finit par ne plus offrir aucune différence sensible à l'expérience. Ce terme ne répond pas à une saturation complète de l'acide par l'alcool. Quand il est atteint, il donne naissance à un mélange des quatre corps suivants : alcool et acide, composants primitifs, éther et eau, corps de nouvelle formation : les proportions relatives de ces quatre substances demeurent désormais invariables, pourvu que les conditions de la réaction ne soient pas modifiées. Les mêmes phénomènes, mais dans un ordre inverse, s'observent, lorsque l'on décompose un éther neutre par l'eau.

Quelles que soient les proportions relatives d'acide, d'alcool et d'eau mises en présence, l'action suit une marche analogue et tend vers une limite qui ne répond pas à une saturation totale. La valeur de cette limite, dans chaque cas particulier, dépend à la fois des équivalents de l'acide

et de l'alcool, de la proportion excédante de l'un ou de l'autre, et enfin de la proportion de l'eau en présence de laquelle s'opère la réaction. Ce sont là des caractères essentiels qui établissent une différence fondamentale entre l'action des bases solubles sur les acides solubles et celle des alcools sur les mêmes acides, c'est-à-dire entre la formation des sels proprement dits et celle des éthers.

Nous allons commencer par établir l'existence de la limite.

Pour la démontrer, nous avons employé deux méthodes, l'une directe, l'autre inverse, qui se contrôlent l'une par l'autre.

2. La méthode directe consiste à faire agir un acide sur un alcool et à déterminer les quantités d'éther formées à diverses époques de l'expérience. Nous avons appliqué cette méthode dans quatre conditions différentes :

1° En faisant agir une température fixe, pendant un temps variable, sur un même échantillon d'un système déterminé : de temps en temps, on prélève un certain poids de cet échantillon, et l'on en fait l'analyse ;

2° En faisant agir une température fixe, pendant des temps variables, sur des échantillons divers d'un même système ;

3° En portant successivement à diverses températures un même échantillon d'un système déterminé ;

4° En faisant varier à la fois le temps et la température, appliqués à divers échantillons d'un même système.

Nons nous occuperons d'abord des expériences dans lesquelles nous avons mis en œuvre des systèmes liquides, contenus dans des vases où la partie vide était aussi réduite que possible.

Voici quelques faits caractéristiques choisis parmi des centaines d'expériences semblables.



TABLEAU I. — *Acide acétique et glycérine, à équivalents égaux — Température ordinaire. — Même échantillon.*

Durée.	Proportion d'acide neutralisé.
45 jours	39,9
346 jours	62,9
580 jours	68,8
735 jours	69,9

TABLEAU II. — *Acide acétique et alcool. — 5 équiv. d'acide et 1 équiv. d'alcool. — Température ordinaire. — Même échantillon.*

Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
41 jours	43,4
167 jours	90,4
190 jours	97,0
330 jours	97,2

TABLEAU III. — *Acide acétique et alcool. — 5 équiv. d'acide et 1 équivalent d'alcool. — Température de* 100°. — *Même échantillon.*

Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
4 heures	57,6
15 heures	96,6
83 heures	96,6

TABLEAU IV. — *Acide acétique,* 1 *équiv. — Alcool,* 1 *equiv. — Éther acétique,* 1,6 *équiv. — Température de* 180°. — *Même échantillon.*

Durée.	Proportion d'acide éthérifié pendant l'expérience.
54 heures	52,1
102 heures	52,1

[illegible]BLEAU V. — *Acide acétique, 1 équiv. — Alcool, 1 équiv.; [illegible] tout dissous dans 2 fois son volume d'éther anhydre. — [illegible]pérature de 180°. — Même échantillon.*

Durée.	Proportion d'acide éthérifié.
118 heures....................	68,0
183 heures....................	68,0

Tableau VI. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux. — Vers 180°. — Éch[illegible]tillons différents.*

Température.	Dur[illegible]	Proportion d'alcool éthérifié.
170°	3 he[illegible]s.	64,1
180°	5 heu[illegible]s.	64,8
200°	22 heures.	66,4
170°	42 heures.	66,5

Voici maintenant des séries dans lesquelles on a opéré à des températures successivement croissantes.

Tableau VII. — *Acide acétique (1 équiv.) et alcool (5,4 équiv.). — Températures variables appliquées successivement à un même échantillon.*

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
120°	48 heures.	91,9
160°-180°	66 heures.	92,0

Tableau VIII. — *Acide acétique (1,5 équiv.); alcool (1 équiv.); eau (1,3 équiv.). — Températures variables appliquées successivement à un même échantillon.*

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
120°	48 heures.	46,7
160°-180°	66 heures.	47,1

Tableau IX. — *Acide benzoïque et alcool à équivalents égaux. — Températures variables — Échantillons différents.*

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
190°	22 heures.	66,8
200°	20 heures.	66,3
220°	38 heures.	66,5
260°	100 heures.	66,3

Il résulte de ces expériences que toutes les fois que l'action d'un acide sur un alcool a été suffisamment prolongée, ou réalisée à une température suffisamment élevée, la composition des systèmes devient sensiblement invariable. On voit en même temps que l'état d'équilibre qui se produit ainsi ne répond jamais à une saturation complète de l'acide par l'alcool.

3. Ce fait capital peut être établi d'une autre manière, et à l'aide d'une méthode inverse qui ne laisse aucun doute dans l'esprit, parce qu'elle contrôle la première et conduit à l'explication du phénomène. Il suffit d'étudier la réaction de l'eau sur les éthers.

Tous les éthers, en effet, éprouvent au contact de l'eau une décomposition progressive, capable de reproduire l'acide et l'alcool générateurs; cette décomposition n'est jamais complète ; enfin elle a lieu, même en présence d'un excès d'acide ou d'un excès d'alcool. Pour établir ces faits, il suffit de renvoyer aux expériences citées dans la deuxième partie de nos Recherches (*Annales*, 3e série, t. LXVI). La décomposition progressive est signalée, pages 37 et 83. Son caractère incomplet résulte des expériences dans lesquelles on a fait réagir, sur un seul équivalent d'éther benzoïque, jusqu'à 260 équivalents d'eau, sans décomposer la totalité de cet éther. Un grand nombre d'expériences du même ordre seront exposées dans la quatrième partie. En général, à la fin de la réaction de l'eau sur un éther, on

obtient un système formé de quatre corps : l'acide, l'alcool, l'éther et l'eau ; et ces quatre corps sont en équilibre les uns par rapport aux autres.

Or, ces quatre composants du système sont précisément ceux qui résultent de la réaction d'un acide sur un alcool : les deux actions sont donc réciproques, et l'expérience, d'accord avec le raisonnement, prouve que l'on parvient à un état d'équilibre identique, soit que l'on fasse réagir un acide sur un alcool, soit que l'on fasse réagir un éther sur l'eau, pourvu que les deux systèmes soient équivalents. C'est ce qui arrive notamment, lorsque l'on compare la réaction de 1 équivalent d'alcool sur 1 équivalent d'acide, à celle de 1 équivalent d'éther neutre sur 2 équivalents d'eau.

Voici quelques essais exécutés sur divers systèmes équivalents, dans des conditions identiques pour les deux systèmes comparés, tant au point de vue de la durée et de la température, qu'au point de vue du rapport qui existait entre la capacité des tubes employés et le poids des mélanges qui s'y trouvaient contenus (1).

(1) Sur l'influence de cette dernière condition, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 53.



Tableau X. — *Essais réciproques.*

NATURE DES SYSTÈMES.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	PROPORTION d'éther qui subsiste au moment de l'état d'équilibre.
	1° *Éther benzoïque.*		
1 éq. éther + 2 HO............	200°	24 h.	66,4
1 éq. alcool + 1 éq. acide......	200	24 h.	66,3
1 éq. éther + 4 HO............	200	20 h.	53,9
1 éq. alcool + 1 éq. acide + 2 HO.	200	20 h.	33,7
	2° *Éther butyrique* (*).		
1 éq. éther + 2 HO............	280	16 h.	70,7
1 éq. alcool + 1 éq. acide.......	280	16 h.	70,7
	3° *Éther acétique* (**).		
1 éq. éther + 2 HO............	200	28 h.	69,8
1 éq. alcool + 1 éq. acide.......	200	28 h.	70,0

(*) Dans cette double expérience, les rapports entre le volume liquide et l'espace vide étaient beaucoup plus grands que dans les systèmes relatifs à l'éther benzoïque.
(**) Même remarque.

Les faits que nous venons d'exposer établissent l'importance du rôle de l'eau dans la formation des éthers; ils expliquent pourquoi la combinaison d'un acide avec un alcool ne devient jamais complète, quelle que soit la durée de la réaction, et quels que soient les acides et les alcools employés.

On voit intervenir ici une nouvelle influence, celle de l'eau, qui ne joue aucun rôle dans la réaction réciproque des acides solubles et des bases solubles. En effet les proportions relatives de potasse et d'acide sulfurique ou d'acide acétique qui se neutralisent réciproquement sont indépendantes de la quantité d'eau mise en présence de ces deux corps. Au contraire, les proportions relatives d'alcool et

d'acide acétique ou sulfurique qui se neutralisent réciproquement dépendent de la quantité d'eau en présence de laquelle on opère. Les différences qui résultent de cette comparaison entre la formation des éthers et la formation des sels sont d'autant plus décisives que, dans les deux cas, nous pouvons envisager des systèmes homogènes, et éviter toute intervention perturbatrice d'une condition, telle que l'insolubilité ou la volatilité, capable de déterminer l'élimination de quelques-uns des composants.

4. On peut démontrer que la présence de l'eau est la seule cause qui intervienne pour limiter la combinaison d'un acide avec un alcool. Il suffit, en effet, pour obtenir une saturation complète, d'éliminer à mesure l'eau qui se produit dans la réaction progressive de l'acide sur l'alcool. La solution expérimentale de ce problème n'est pas sans quelque difficulté, car il faut faire disparaître l'eau à une température voisine de 200°, sans cependant exercer aucune séparation ni aucune action aux dépens des trois autres composants du système, c'est-à-dire de l'acide, de l'alcool et de l'éther neutre. Cependant on parvient à le résoudre en opérant avec un alcool fixe, dans les conditions de l'expérience, avec l'alcool éthalique, par exemple, et en le faisant agir sur un acide fixe, tel que l'acide stéarique : l'éther éthalstéarique qui résulte de leur combinaison est également fixe. Parmi les composants, soit initiaux, soit consécutifs du système, l'eau est donc le seul corps volatil : or il est facile de la séparer du mélange, au fur et à mesure de sa formation, en absorbant ses vapeurs au moyen de la baryte anhydre.

Nous croyons devoir rapporter ici les détails de cette expérience que nous considérons comme fondamentale.

On a mélangé

	gr
Éthal	0,606
Acide stéarique	0,690.



Ces poids représentent des équivalents égaux, plus un léger excès d'éthal.

Le mélange a été placé dans un petit tube fermé par un bout et taré. Ce premier tube a été introduit dans un tube plus grand, au fond duquel on avait disposé quelques fragments de baryte anhydre. Le tube extérieur a ensuite été scellé à la lampe et chauffé à 215° pendant vingt-six heures. Après refroidissement, on a pesé de nouveau le plus petit tube, afin de contrôler la perte de poids due à l'eau éliminée, puis on a vérifié par une épreuve directe la neutralisation complète de l'acide. On sait que l'acide stéarique dissous dans l'alcool a la propriété de rougir la teinture de tournesol; c'est là une réaction très-sensible et qui peut même servir à doser alcalimétriquement cet acide. Nous avons tiré parti de cette propriété. Le contenu du tube a été dissous dans l'alcool bouillant; quelques gouttes de teinture bleue de tournesol ajoutées à la liqueur n'ont pas été rougies; mais il a suffi d'ajouter ensuite 1 centigramme d'acide stéarique pour produire ce dernier résultat.

Il résulte de cette expérience qu'au bout d'un temps suffisant l'acide et l'alcool se combinent en totalité et se neutralisent parfaitement l'un l'autre, avec formation d'éther éthalstéarique. C'est là une expérience décisive dans le sujet qui nous occupe. Mais elle exclut ces conditions spéciales d'équilibre, introduites par la présence de l'eau et qui présentent un si haut intérêt, soit au point de vue de la mécanique des affinités, soit au point de vue des réactions analogues qui se passent sans cesse dans la nature et dans les laboratoires.

5. Nous avons établi l'existence d'une limite à la combinaison qui s'opère entre un acide et un alcool; nous allons maintenant nous occuper des influences qui déterminent la valeur numérique de cette limite. Les conditions que

nous avons étudiées sont les mêmes qui influent sur la vitesse des réactions et qui ont été discutées à ce point de vue dans la deuxième partie, ce sont :

1° La température;
2° L'homogénéité;
3° L'état gazeux;
4° L'état de dissolution;
5° La nature spécifique des acides et des alcools;
6° Les proportions relatives d'acide, d'alcool, d'eau, d'éther neutre.

L'influence de la nature spécifique des acides et des alcools et celle des proportions relatives seront développées dans la quatrième partie; nous allons examiner immédiatement l'influence qu'exercent la température, l'homogénéité, l'état gazeux et l'état de dissolution.

II. — Influence de la température.

1. Le premier fait qui se présente à l'observateur, c'est la constance sensible de la limite dans des conditions de température extrêmement variables.

Voici des nombres choisis au hasard, entre beaucoup d'autres, en observant cette seule condition de réduire autant que possible l'espace vide dans les tubes mis en expérience, c'est-à-dire d'opérer sur des systèmes complétement liquides ou à peu près. Chacun des nombres qui suivent représente le terme fixe déterminé par une série d'essais relatifs à un même système.

TABLEAU XI. — *Acide acétique et glycérine, à équivalents égaux.*

Température.	Durée.	Proportion d'acide neutralisé.
Ordinaire.	735 jours.	69,9
170°	24 heures.	68,7

Tableau XII. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux.*

Température.	Durée.	Proportion d'acide éthérifié.
100°	150 heures.	65,0 (1)
170°	42 heures.	66,5
200°	24 heures.	67,3
220°	38 heures.	66,5

Tableau XIII. — *Acide acétique* (5 *équiv.*). — *Alcool* (1 *équiv.*).

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
Ordinaire.	190 jours. 330 jours.	97,2
100°	15 heures. 83 heures.	96,6

Acide benzoïque et alcool à équivalents égaux.
(*Voir* le tableau IX.)

Tableau XIV. — *Acide benzoïque et alcool méthylique, à équivalents égaux.*

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
210°	40 heures.	64,3
200°	20 heures.	64,8

Tableau XV. — *Acide butyrique et alcool, à équivalents égaux.*

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
200°	28 heures.	70,2
260°	100 heures.	68,0
280°	16 heures.	70,7
280°	16 heures.	70,2

La lenteur des réactions auxquelles donnent lieu les acides benzoïque et butyrique ne permet guère de leur appliquer une température inférieure à 200°. En choisissant, au contraire, les acides dont les affinités se manifestent

(1) Non terminé.

avec une promptitude suffisante à des températures beaucoup plus basses, on a l'avantage de rendre la comparaison plus concluante. Nous en avons donné plus haut deux exemples (XI et XIII). Les acides tartrique et succinique en fournissent d'autres non moins concluants, parce que ces acides atteignent assez promptement leur limite d'équilibre, dès la température de 100°.

Tableau XVI. — *Acide tartrique* ($C^8 H^6 O^{12}$) *et alcool* ($2 C^4 H^6 O^2$).

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
100°	90 heures.	65,8
140°	20 heures.	66,6

Tableau XVII. — *Acide succinique* ($C^8 H^6 O^8$) *et alcool* ($2 C^4 H^6 O^2$).

Température.	Durée.	Proportion d'alcool éthérifié.
100°	90 heures.	65,2
180°	5 heures.	65,2
200°	26 heures.	65,7
210°	28 heures.	66,0

Ces divers résultats sont aussi concordants qu'on peut l'espérer, surtout si l'on remarque, d'une part, que le dosage de l'acide éthérifié ne comporte guère une exactitude supérieure à un centième, et d'autre part, que l'influence variable d'une vaporisation partielle ne peut jamais être écartée complétement.

2. On trouve une nouvelle confirmation de la constance sensible de la limite dans les essais réciproques, où l'on s'efforce de la déterminer en décomposant un éther neutre par l'eau. En effet, ces essais sont concordants entre eux et avec ceux qui reposent sur la combinaison directe de l'acide avec l'alcool.

3. On peut encore vérifier cette constance de la limite à l'aide d'expériences faites, soit à la température ordinaire maintenue constante, soit à 100°, mais dont le terme n'a pas pu être atteint. Il suffit de calculer le terme à l'aide

de la théorie posée à la fin de la seconde partie. On montrera plus loin comment ce calcul doit être exécuté. Appliqué aux expériences faites à 100°, avec l'acide acétique et l'alcool, à équivalents égaux (tableau XX de la deuxième partie), le calcul conduit à une valeur de la limite égale à 65,6. Or les expériences directes faites à 200° ont donné 66,5.

4. Enfin, l'existence d'une limite presque identique pour les systèmes équivalents formés par divers acides et divers alcools, établie dans la quatrième partie, peut être regardée comme une dernière preuve de l'existence d'une limite sensiblement constante pour chaque système particulier. Car, si cette limite était variable dans chaque cas particulier, suivant certaines conditions physiques et autres, on ne comprendrait pas comment elle demeurerait à peu près la même dans des systèmes où toutes les conditions diffèrent, à l'exception du rapport équivalent entre l'acide et l'alcool.

En résumé, tout mélange d'acide et d'alcool tend vers une limite fixe, à peu près indépendante de la température et qui demeure sensiblement la même dans les conditions moyennes des expériences. Dans les circonstances ordinaires qui se trouvent réalisées soit dans la nature, soit dans les laboratoires, toutes les fois qu'aucune séparation par volatilité ou insolubilité ne s'opère au sein d'un mélange, c'est toujours cette limite qui se présente à l'observateur.

5. Parmi les conséquences que l'on peut tirer de ce fait fondamental, nous nous bornerons à signaler la suivante : Étant donné un mélange d'acide et d'alcool, si la combinaison effectuée dans ce mélange est arrivée à l'état d'équilibre, on ne l'altère pas en élevant la température, pourvu que le système demeure liquide. On peut, par exemple, chauffer une liqueur vineuse, sans altérer les éthers qu'elle

renferme, pourvu qu'il ne s'opère aucune séparation d'alcool, d'eau ou d'éther par distillation.

La constance de la limite, telle qu'elle vient d'être établie, est subordonnée à deux conditions essentielles, à savoir : l'homogénéité des systèmes et la réduction des espaces vides des tubes, c'est-à-dire des portions gazeuses des systèmes, au volume le plus petit possible.

III. — Influence de l'homogénéité.

La nécessité d'opérer sur des systèmes homogènes, et dont tous les composants demeurent à l'état de dissolution réciproque et de mélange parfait à la fin des expériences, est trop évidente pour qu'il soit nécessaire d'insister beaucoup sur ce point. Il est clair que si l'un des composants, l'eau, par exemple, pouvait se séparer en tout ou en partie, par volatilité ou par insolubilité, la réaction serait modifiée dans un sens facile à prévoir.

C'est ce qui arrive, par exemple, dans la réaction de l'acide acétique sur l'éthal à 200°. L'eau est plus volatile que l'acide acétique et surtout que l'éthal et l'éther éthalacétique. Par suite l'eau tend à prédominer dans l'espace vide, et, pour peu que cet espace soit un peu considérable, le système s'éloignera des conditions de l'homogénéité et se rapprochera de celles où l'eau serait éliminée par volatilité. L'expérience confirme ces prévisions. En effet, dans un tube dont la capacité intérieure était aussi réduite que possible, un mélange d'éthal et d'acide acétique à équivalents égaux a fourni 68,4 centièmes d'éther éthalacétique; tandis que dans un tube dont la capacité intérieure était triple du précédent, le même mélange a fourni 75 centièmes d'éther éthalacétique.

L'élimination de l'eau par insolubilité est moins à redouter dans les cas ordinaires, à moins qu'il ne s'agisse des acides gras proprement et des alcools correspondants. En

effet, si l'eau est peu ou point soluble dans les éthers neutres, elle est au contraire fort soluble dans la plupart des acides, surtout à une haute température. Aussi, lors même qu'elle demeure séparée dans un certain système d'acide, d'alcool et d'éther neutre, à la température ordinaire, elle devient le plus souvent soluble dans le même système, à une température de 150° à 200°, c'est-à-dire dans les conditions de la réaction. Nous ne nous étendrons pas davantage sur les conditions d'homogénéité, parce qu'elles ont été discutées avec détail dans la deuxième partie (*Annales*, t. LXVI, p. 46). Mais il est nécessaire d'exposer avec développement les faits relatifs à l'influence exercée par l'état gazeux.

IV. — Influence de l'état gazeux.

Cette influence s'exerce en faisant varier l'état de condensation de la matière contenue dans un espace déterminé; c'est la principale influence parmi celles qui peuvent modifier la limite de la combinaison. Nous l'avons déjà signalée à ce point de vue dans la deuxième partie, mais sans y insister. Pour la mettre bien en évidence, nous allons citer d'abord diverses expériences faites avec un mélange à équivalents égaux d'acide acétique et d'alcool. Nous exprimerons le rapport du poids de la matière à l'espace qu'elle est susceptible d'occuper, en réduisant en centimètres cubes le volume des vases clos employés successivement pour renfermer 1 gramme du mélange en question.

TABLEAU XVIII. — *Alcool et acide acétique, à équivalents égaux.*

Température.		Durée.	Volume que pouvait occuper 1 gr. de matière.	Proportion d'ac. éthérifié.
200°		10 heures.	2,6	65,2
200°	expériences simultanées.	22 heures.	5,3	66,4
200°		22 heures.	8,3	66,8
200°		22 heures.	21,2	71,7
200°		22 heures.	24,4	72,9

On pourrait citer encore ici une expérience faite à 260°, c'est-à-dire à une température à laquelle le système mis en expérience peut se réduire presque entièrement en vapeur, même dans un espace fort restreint. Dans cette expérience, au bout de 100 heures, la proportion d'acide éthérifié s'élevait à 69,8.

Rappelons enfin les expériences suivantes déjà citées dans la deuxième partie.

TABLEAU XIX — *Alcool amylique et acide acétique, à équivalents égaux.*

Température.	Durée.	Volume que pouvait occuper 1 gr. de matière.	Proportion d'ac. éthérifié.
200°	43 heures.	$2^{cc},8$	68,2
200°	43 heures.	$13^{cc},3$	72,4

Ces divers exemples sont assez concluants. Cependant ils donnent lieu à une objection : dans aucun d'eux la matière n'était réduite complétement à l'état gazeux; il y avait toujours une partie liquide et une partie gazeuse, et le rapport de ces deux parties variait. On pourrait craindre que la variation de la limite ne dépendît d'une répartition inégale des éléments du système entre la partie liquide et la partie gazeuse, l'éther acétique et l'alcool venant à prédominer dans la partie gazeuse, tandis que l'eau et surtout l'acide acétique se concentreraient dans la partie liquide. On peut répondre à priori que cette inégale répartition aurait dû produire des effets inverses de ceux qui ont été observés, puisqu'elle affaiblirait la quantité relative de l'acide, dans la partie gazeuze, où domine l'éther neutre, suivant une proportion plus forte que celle de l'eau.

Mais nous avons préféré recourir à l'expérience pour décider la question : il a suffi d'augmenter notablement la capacité intérieure des tubes (1), de façon à obtenir des systèmes complétement gazeux.

(1) Il est à peine nécessaire de dire que dans de telles expériences l'air doit être exclu des tubes. A cet effet, les matières sont pesées dans

Comme cet état de dilatation de la matière amène en même temps un ralentissement très-considérable dans la durée de la réaction, nous avons cru devoir soumettre ces nouveaux essais au contrôle de la méthode réciproque que nous avons signalée plus haut (p. 229). Voici deux séries d'expériences comparatives, exécutées simultanément, et auxquelles cette méthode assure un degré de certitude que l'on ne pourrait atteindre autrement.

TABLEAU XX. — *Alcool et acide acétique à équivalents égaux. — Influence de l'état gazeux.*

TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME GAZEUX correspondant à 1 gramme.	PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ.	
			Acide + alcool	Éther + 2 eau.
195°	77 h.	37 c. c.	72,3	"
195°	77 h.	35 c. c.	"	72,7
195°	77 h.	53 c. c.	76,0	"
195°	77 h.	62 c. c.	"	78,4

On peut construire graphiquement, à l'aide de ces nombres, la relation qui existe entre les volumes gazeux et les proportions d'alcool éthérifié (1); on obtient ainsi une ligne sensiblement droite, dont le prolongement comprend les premiers nombres du tableau XVIII, c'est-à-dire les limites des systèmes dans lesquels la partie liquide prédomine et existe presque seule. Ceci montre que la relation est continue, depuis l'état liquide jusqu'à l'état gazeux plus ou moins condensé, c'est-à-dire dans tous les systèmes homogènes. Au contraire, les systèmes en partie liquides et en

---

des ampoules scellées, puis introduites dans un tube où l'on fait le vide. On ferme le tube à la lampe et l'on brise les ampoules à l'aide de quelques secousses.

(1) Voir *fig.* 1, *Pl. V.*

partie gazeux donnent lieu à une courbe spéciale représentée également dans la *fig.* 1.

Ces faits font ressortir avec évidence le déplacement régulier de la limite d'équilibre, sous l'influence de l'accroissement de volume du mélange gazeux. Entre les coefficients 66,4 et 78,4, la différence est considérable; et tout porte à croire qu'on la reculerait encore, si l'on donnait aux vases clos un volume plus considérable. En effet, la courbe de la *fig.* 1 étant presque identique avec une ligne droite, ceci prouve qu'il y a proportionnalité sensible entre les variations de la condensation des systèmes gazeux et les variations de la limite, dans les divers systèmes mis en expériences. Mais on ne peut guère aller beaucoup plus loin que nous l'avons fait, se trouvant forcément arrêté par le ralentissement de la réaction. On rappellera en effet qu'ayant porté à 1562 centimètres cubes le volume du vase qui contenait 1 gramme de notre mélange, nous avons observé que la proportion d'acide combiné, après 458 heures de chauffe, ne dépassait pas encore 49,0 pour 100 (*Annales,* 3e série, t. LXVI, p. 57). Or, on est en droit de supposer, d'après l'ensemble des expériences précédentes, que si ce dernier mélange était maintenu à la température de 200° pendant plusieurs milliers d'heures, on atteindrait une limite bien plus élevée que toutes celles dont nous avons pu constater l'existence.

Les mélanges d'acide acétique et d'alcool ne sont pas les seuls sur lesquels nous ayons vérifié l'influence de l'état gazeux. Nous nous sommes assurés par des expériences directes qu'il ne s'agit pas là d'un fait exceptionnel. On en jugera par les exemples suivants, qui nous paraissent suffisamment concluants, bien que dans aucun d'eux les systèmes n'aient été réduits complétement à l'état gazeux, comme dans ceux qui précèdent.

TABLEAU XXI. — *Influence de l'état gazeux.*

DÉSIGNATION des mélanges.	TEMPÉRATURE.	DURÉE.	VOLUME correspondant à 1 gramme.	PROPORTION d'acide éthérifié.
1 éq. alcool éthylique..	210°	43 h.	cc 3,7	65,8
1 éq. ac. valérique.....	210°	43 h.	14,5	69,6
1 éq. alcool amylique..	210°	43 h.	2,8	68,2
1 éq. ac. acétique.....	210°	43 h.	13,3	72,4
1 éq. alcool amylique..	210°	30 h	3,3	69,7
1 éq. ac. valérique. ...	210°	21 h.	7,0	71,4

En résumé, l'accroissement de volume du mélange gazeux favorise la combinaison réciproque des acides et des alcools, et affaiblit par conséquent les effets de la réaction inverse exercée par l'eau sur les éthers. C'est là un fait d'expérience qu'il eût été difficile de prévoir.

Peut-être se rattache-t-il à un autre phénomène, constaté dans nos expériences (deuxième partie, *Annales*, t. LXVI, p. 39), à savoir que les mélanges formés d'acide et d'alcool réagissent plus promptement, toutes conditions égales d'ailleurs, que les mélanges équivalents formés d'éther neutre et d'eau. Ce n'est pas tout : par l'effet d'un accroissement de volume, ces aptitudes différentes semblent s'exagérer encore. Nous rappellerons qu'un mélange d'éther acétique et d'eau, dilaté à 200° sous le volume de 476 centimètres cubes pour 1 gramme du mélange, a pu être chauffé pendant 142 heures sans régénérer la moindre trace d'acide acétique libre, tandis que le mélange équivalent d'acide acétique et d'alcool, porté au volume triple de 1371 centimètres cubes pour 1 gramme, a donné 10 pour 100 d'éther neutre, après 10 heures de chauffe seulement.

Si nous nous bornons aux systèmes liquides, nous ferons remarquer que non-seulement le changement chimique marche plus vite dans un mélange d'acide et d'alcool que

dans un mélange équivalent d'éther neutre et d'eau; mais il est plus considérable dans le premier cas que dans le second, puisque les deux tiers du premier système passent à un autre état de combinaison, tandis qu'un tiers seulement du deuxième système est décomposé. Ce fait indique que l'alcool agit sur l'acide libre, pour former un éther, avec plus d'énergie que l'eau n'agit sur le même acide combiné, pour le faire reparaître, en défaisant le même éther.

En rapprochant tous ces faits, peut-être est-il permis de faire dépendre le déplacement de la limite d'équilibre, dans les systèmes dilatés, de l'affaiblissement inégal manifesté par les affinités respectives des deux mélanges équivalents, alcool et acide d'une part, éther et eau d'autre part. Nous voyons en effet les affinités du premier mélange s'exercer plus activement et plus rapidement que celles du second; elles sont encore très-efficaces, alors que celles du second s'éteignent en quelque sorte et deviennent insensibles par l'effet de la dilatation; dès lors il n'est pas étonnant que, sous cette même influence, la réaction de l'alcool sur l'acide domine de plus en plus celle que l'eau exerce sur l'éther.

V. — Influence de l'état de dissolution.

Voici quelques expériences destinées à mettre en lumière l'influence que l'état de dissolution peut exercer sur la limite. Nous avons expérimenté avec deux dissolvants très-différents, l'acétone et l'éther ordinaire, tous deux susceptibles de former avec l'alcool, l'acide acétique, l'éther acétique et l'eau, employés en proportions convenables, des systèmes homogènes et qui demeurent tels pendant toute la durée des expériences. Cette dernière condition exclut l'emploi des carbures d'hydrogène.

Tableau XXII. — *Influence d'un dissolvant : Acétone* $C^6H^6O^2$.

		Composition du système. En poids.	En volume.	En équival.	Durée.	Température	Proportion limite d'acide éthérifié.
1	Acide acétique.	31,3	1,2	1	183 h. (1)	180°	65,4
	Alcool........	24,0		1			
	Acétone.......	44,7	1 env.	1,5			
2	Acide acétique.	56,5	"	1	42 h.	170°	66,5
	Alcool.........	43,5	"	1			
3	Acide acétique	55,6	"	1,2	118 h.	180°	Nulle.
	Acétone.......	44,4	"	1			

(1) Était terminé au bout de 118 heures.

On voit que la dissolution du système éthylacétique dans son volume d'acétone ne modifie pas sensiblement la limite. Ce résultat est d'autant plus net que l'acétone n'exerce aucune action sur l'acide acétique, dans les conditions des expériences.

L'acétone employé avait été purifié par son union avec le bisulfite de soude, rectifié, puis desséché avec le plus grand soin; il ne réduisait pas le permanganate de potasse. L'absence absolue des moindres traces d'eau dans l'acétone est surtout nécessaire, parce que la présence de l'eau déplace la limite. Un centième d'eau exercerait déjà une influence très-marquée.

Tableau XXIII. — *Influence d'un dissolvant : Éther anhydre* $C^8H^{10}O^2$.

		Composition du système			Durée.	Température.	Proportion limite d'acide éthérifié.
		En poids.	En volume.	En équival.			
1	Acide acétique...	30,4	1	1	118 h.	180°	66,8
	Alcool.........	23,3		1			
	Éther anhydre....	46,3	1,2 env.	0,7			
2	Acide acétique...	22,1	1	1	118 et 183 h.	180°	68,0
	Alcool..........	16,9		1			
	Éther anhydre....	61,0	2	2,2			
3	Acide acétique...	56,5	″	1	42 h.	170°	66,5
	Alcool..........	43,5	″	1			
1	Éther acétique...	49,8	1	1	118 h.	180°	58(1)
	Eau............	3,8		0,73			
	Éther anhydre....	46,4	1 env.	1,1			
2	Éther acétique...	93,0	″	1	118 h.	180°	54(1)
	Eau............	7,0	″	0,85			
1	Acide acétique..	31,6	″	1	183 h.	180°	4,0
	Eau............	13,5	″	2,9			
	Éther anhydre....	54,9	″	1,4			

(1) Cette proportion est calculée en prenant comme égale à 100 la proportion d'acide à laquelle le poids de l'eau employée pourrait donner naissance.

Dans une troisième série, désirant apprécier l'influence d'une très-petite quantité d'eau, on a opéré comparativement sur de l'éther acétique contenant une très-petite quantité d'eau ($1\frac{1}{2}$ pour 100 environ) et sur le même mélange dissout dans son volume d'éther anhydre.

Au bout de 183 heures, à 180°, le titre acide du premier liquide était représenté par le nombre suivant :

Eau de baryte normale.............. 29 divisions.

Le titre du second liquide, pris sous un volume double, répondait à............ 29 »

Les deux nombres concordent exactement.

Ces expériences ont été faites avec de l'éther purifié

autant que possible et rigoureusement anhydre, condition dont l'oubli troublerait complétement les résultats. Elles prouvent que l'éther ordinaire employé comme dissolvant modifie à peine la limite. Cependant, les nombres cités montrent qu'il l'élève un peu, ce qui paraît dû à une légère réaction de l'éther anhydre sur l'acide acétique, d'après la dernière expérience du tableau XXIII. Cette réaction peut être attribuée, soit à la présence de quelque trace de matière étrangère que les purifications n'auraient pas éliminée, soit à une combinaison directe de l'éther lui-même avec l'acide acétique. En effet, d'après les expériences de l'un de nous, l'acide acétique s'unit avec l'éther hydrique au-dessus de 300° (1). Peut-être la réaction commence-t-elle à s'opérer dès 180°. C'est là une cause d'erreur qui paraît inhérente à l'emploi de l'éther comme dissolvant; mais elle est d'autant plus faible que la réaction de l'acide sur l'éther anhydre doit être en grande partie, sinon complétement, annulée par la présence de l'alcool.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes montrent que l'état de dissolution, si efficace pour ralentir la combinaison, d'après les essais de la deuxième partie, n'exerce au contraire qu'une influence très-faible sur la limite de cette même combinaison.

Nous avons fait quelques expériences pour rechercher si la présence de corps étrangers à la réaction, de sels en particulier, peut déplacer la limite. Mais les conditions de ces expériences sont complexes, parce que les sels sont le plus souvent décomposés en partie par les acides organiques, ce qui apporte une grande perturbation. Bornons-nous à citer le fait suivant qui ne paraît pas sujet à cette objection. On a préparé deux mélanges semblables, formés tous deux par 1 équivalent d'éther benzoïque et 5 équivalents d'eau. L'un de ces mélanges a été additionné de chlorure de ba-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 432 (1854).

rium anhydre ($2\frac{1}{2}$ équivalents); enfin on a chauffé les deux systèmes à 200°, en vase clos, pendant un temps suffisant pour atteindre l'état d'équilibre.

Le dernier mélange renfermait alors 44,1 pour 100 d'acide benzoïque libre; et le premier, 51,4.

La quantité d'éther neutre qui subsiste, au moment où l'équilibre s'établit, est donc plus grande en présence du chlorure de barium qu'en l'absence de ce sel. Peut-être l'affinité du chlorure de barium pour l'eau concourt-elle à affaiblir l'action décomposante de cette dernière substance.

Il nous suffira de démontrer par ce fait l'influence exercée sur l'éthérification par les corps étrangers à la réaction : mais c'est un sujet trop vaste et trop compliqué pour qu'il soit convenable de le traiter incidemment dans cette partie de nos Recherches.

VI. — Méthodes pour déterminer la limite.

Il est nécessaire de définir d'abord ce que nous entendons par la limite de combinaison relative à un système donné d'acide et d'alcool. Cette limite varie, comme il vient d'être dit, suivant certaines conditions d'expérience; mais ces conditions ne se présentent qu'exceptionnellement. Dans les conditions ordinaires, on tombe sur une limite déterminée, qui demeure toujours sensiblement la même et qui répond à l'état liquide. En effet, il résulte des faits qui viennent d'être exposés que si l'on opère sur un système liquide, au sein duquel aucune séparation ne s'opère dans le cours des expériences par volatilisation ou par insolubilité, la proportion d'éther neutre dans le système tend vers une limite indépendante de la température. A la vérité, l'état d'un système complétement liquide à toute température ne saurait être réalisé commodément, et ne l'a même été en toute rigueur dans aucune de nos expériences. Mais cette rigueur absolue est inutile : car ces expériences prouvent

que l'on peut opérer dans des vases renfermant un espace vide, notable et même variable, sans altérer sensiblement la limite. Il suffit que le poids de la partie vaporisée demeure très-petit par rapport au poids de la partie liquide.

C'est là une condition qui se trouve réalisée en général dans les expériences exécutées à la température ordinaire, en raison de la faible tension des vapeurs à cette température. A 100°, 150°, 200°, la tension des vapeurs devient bien plus considérable. Cependant il est facile de s'assurer par le calcul que, pour rendre le poids de la partie vaporisée comparable à celui de la partie liquide, il est nécessaire de donner à la capacité des tubes un volume au moins 10 ou 15 fois supérieur à l'espace occupé par le liquide. L'expérience, d'accord avec le calcul, montre en effet que jusqu'à ce moment la limite varie à peine. Il suffit pour s'en assurer de renvoyer au tableau XVIII, et de comparer les trois premières déterminations, dont la différence ne dépasse guère le degré d'exactitude des expériences.

La limite étant ainsi définie comme correspondante à des systèmes liquides, trois méthodes permettent de la déterminer, savoir : la réaction directe d'un acide sur un alcool; la réaction inverse de l'eau sur un éther; enfin le calcul appliqué à une série de déterminations faites sur un même système, à une température constante, et à des époques différentes.

I. *Réaction directe d'un acide sur un alcool.*

On fait agir un acide sur un alcool suivant des rapports de poids connus; on renferme le système dans un vase clos. De temps en temps, on ouvre le vase et on prélève un échantillon destiné à mesurer la quantité d'acide éthérifié; on continue jusqu'à ce que cette quantité cesse d'augmenter, même dans le cours d'un intervalle de temps considérable. On peut opérer, soit à la température ordinaire, soit à 100°, soit entre 100° et 200°, soit au-dessus de 200°.

1. A la température ordinaire, l'expérience est rigoureuse, parce que la partie vaporisée est tout à fait négligeable. Mais la réaction est si lente, que nous n'avons pu en atteindre le terme que dans trois ou quatre cas seulement, et avec des systèmes où la combinaison est exceptionnellement rapide, tels que l'acide acétique et la glycérine à équivalents égaux (au bout de 2 ans); l'alcool en présence d'un grand excès d'acide acétique (au bout de 6 mois), etc.

Avec l'acide acétique et l'alcool ordinaire, employés à équivalents égaux, au bout de 20 et de 25 mois la combinaison s'élevait à 60,2 et à 62,5 centièmes. Avec l'acide acétique et l'alcool amylique, au bout des mêmes temps, elle s'élevait à 61,7 et 65,4 (1). Avec l'acide valérique et l'alcool ordinaire à équivalents égaux, au bout de 20 et de 25 mois, elle n'était arrivée qu'à 40,4 et 42,8 (2). Dans ces trois cas d'ailleurs elle continuait à progresser.

Les expériences faites à la température ordinaire rencontrent un autre obstacle dans les phénomènes d'insolubilité. En effet, les phénomènes de solution réciproque entre les acides et les alcools sont bien plus parfaits à 100°, 150°, 200°, qu'à la température ordinaire. Il suffit de rappeler la faible solubilité de l'acide stéarique dans l'alcool froid, et l'état solide de l'alcool éthalique et de l'acide stéarique, pour montrer la gravité de cette difficulté. L'insolubilité de l'eau commence à jouer un rôle dans les systèmes amylacétiques, vers la fin de l'éthérification.

2. A 100°, les expériences marchent mieux, car elles sont plus rapides, sans que la proportion vaporisée dans les espaces vides cesse d'être négligeable. Cependant les réactions

(1) Avec ces derniers systèmes, on commençait à observer une séparation d'eau par insolubilité.

(2) Ces divers nombres permettent de prolonger les tableaux X, XII, XIV de la deuxième partie.

sont encore extrêmement lentes, et dans la plupart des cas on ne réussit pas à en atteindre le terme, même au bout de 100 ou de 150 heures. Les réactions de l'acide benzoïque et surtout de l'acide stéarique sur l'alcool ne pourraient guère être terminées à 100°, même au bout d'un temps beaucoup plus long.

3. Toutes les réactions s'accélèrent singulièrement avec la température, comme le montrent les coefficients signalés dans la deuxième partie (*Annales,* 3ᵉ série, t. LXVI, p. 116). Entre 150° et 200°, on peut en général effectuer les réactions avec certitude d'en atteindre le terme au bout de 40 à 50 heures; la portion vaporisée ne commence à devenir sensible que si les espaces vides des tubes sont considérables.

Cependant la vitesse des réactions, même à cette température, peut être singulièrement ralentie, si l'on opère avec des systèmes dans lesquels l'un des composants se trouve en très-petite proportion, par conséquent extrêmement dilué. Nous pouvons citer entre autres l'exemple suivant :

Tableau XXIV. — *Alcool,* 97,6 *parties en poids* (106 *équiv.*). — *Acide succinique,* 2,4 *parties* (1 *équiv.*).

	Température.	Durée entre deux essais.	Durée totale.	Proportion d'ac. éthérifié.
On maintient vers	150°	96 h.	96 h.	61,0
On continue à......	180°	69 h.	165 h.	92,0
On continue encore à	180°	96 h.	261 h.	99,2

Mais une durée aussi longue est exceptionnelle.

Le contrôle nécessaire de ces expériences consiste donc toujours à reprendre les systèmes qui ont réagi à une certaine température, à les maintenir à la même température, pendant un nouvel intervalle de temps égal ou supérieur au premier, et à constater que la combinaison n'éprouve pas la moindre variation par le fait de cette dernière épreuve.

4. Au-dessus de 200°, la combinaison marche beaucoup

plus vite encore; mais on rencontre ici de nouvelles difficultés, particulièrement en se rapprochant de 250°.

1° Un certain nombre des acides ou des alcools employés peuvent se décomposer, surtout si l'on dépasse 250°. (*Voir* première partie, *Annales*, 3e serie, t. LXV, p. 405.)

2° Les tensions de vapeur de l'alcool et de l'eau deviennent assez grandes pour exiger des tubes d'une résistance exceptionnelle.

3° La densité de la vapeur de l'alcool et celle de l'eau sont assez considérables, par suite de la grande tension de ces vapeurs, pour que le poids de la partie volatilisée dans un espace vide, même restreint, devienne comparable au poids de la partie liquide, ce qui altère la limite.

En résumé, c'est entre 150° et 200° qu'il faudra effectuer en général la détermination de la limite.

II. *Réaction inverse d'un éther sur l'eau.*

Cette réaction permet de déterminer la limite avec la même certitude que la réaction directe. En réunissant les deux essais, on peut d'ailleurs connaître la limite beaucoup plus rapidement que si l'on se bornait à une seule espèce d'épreuves, puisque la limite de la décomposition d'un éther par l'eau est la même que celle de la combinaison d'un alcool avec un acide, employés en proportion équivalente. Si donc les deux épreuves donnent les mêmes résultats numériques, on a la certitude d'avoir atteint la limite, et cette certitude est bien plus grande que si on s'était borné à un seul genre d'essai.

III. *Calcul de la limite.*

On détermine, dans une série d'essais faits à des époques successives, les quantités d'éther formées dans un système maintenu à une température constante. Les nombres obtenus permettent de calculer la limite d'équilibre vers laquelle tend le système.

Nous nous bornerons à donner ce calcul pour les expériences faites avec l'acide acétique et l'alcool à équivalents égaux, en nous appuyant sur la formule (3) de la page 113 (*Annales*, 3e série, t. LXVI). Cette formule a la forme suivante :

$$(1) \qquad 1 = (Kx + 1)\left(1 - \frac{y}{l}\right).$$

Elle renferme deux paramètres arbitraires K et l. C'est là limite, l, qu'il s'agit de connaître : deux observations suffisent pour la calculer. Soit y', la quantité d'acide éthérifié au bout du temps x', et y'' la quantité éthérifiée au bout du temps x''. On tire de la formule (1) la valeur de l :

$$(2) \qquad l = \frac{x'' - x'}{\frac{x''}{y''} - \frac{x'}{y'}}.$$

Pour que la détermination présente quelque exactitude, il faut que les nombres expérimentaux dont elle est déduite soient très-différents les uns des autres, et qu'ils aient été observés à une distance suffisante de l'origine et de la fin du phénomène.

En effet, l'inspection de la formule (2) montre qu'elle repose principalement sur des différences, ce qui exagère singulièrement la moindre erreur d'expérience. Cette influence est surtout sensible vers la fin du phénomène, moment où un intervalle de temps considérable ne répond qu'à un progrès très-faible dans l'éthérification. D'ailleurs la formule (1) ne s'applique pas très-exactement au début, en raison d'une légère accélération initiale, dont elle ne tient pas compte.

Malgré ces réserves, la formule (2) peut rendre quelques services. Comme exemple de son application nous prendrons la série obtenue à 100° avec l'acide acétique et l'alcool, à équivalents égaux (tableau XVIII de la deuxième partie, p. 31) : c'est la seule qui présente des détermina-

tions observées dans tout l'intervalle de la combinaison et à une température constante.

TABLEAU XXV. — *Calcul de la limite.*

Valeurs de x'' et de x'. (Temps.)	Valeurs de y'' et de y'. (Éther formé.)	Limite.
150 et 4	65,0 et 25,8	67,6
150 et 15	65,0 et 47,4	67,8
83 et 5	60,6 et 31,0	64,5
83 et 9	60,6 et 41,2	64,4
60 et 5	59,0 et 31,0	64,7
60 et 15	59,0 et 47,4	64,9
32 et 4	55,7 et 25,8	65,1
	Moyenne.......	65,6

La détermination directe conduit à la limite 66,5. Ces résultats sont très-voisins l'un de l'autre. Cependant, au lieu de calculer la limite, il vaut toujours mieux la déterminer par expérience. Tous les nombres de la quatrième partie reposent sur des expériences directes.

QUATRIÈME PARTIE.

LIMITES D'ÉTHÉRIFICATION RELATIVES AUX DIVERS SYSTÈMES FORMÉS D'ACIDES, D'ALCOOLS ET D'EAU.

Nous nous sommes proposé de rechercher si quelque loi générale préside à la formation des éthers, et à l'équilibre qui la limite. Dans ce but, nous avons déterminé cette limite sur plusieurs centaines de systèmes formés par le mélange d'acides et d'alcools extrêmement divers par leurs équivalents, leur volatilité, leur atomicité, leur promptitude à entrer en combinaison réciproque, leur état physique, leur solubilité et celle de leurs éthers, etc. Nous avons en outre fait varier dans des rapports très-étendus les quantités relatives d'acide, d'alcool, d'eau, d'éther neutre mis en action. Nous avons été ainsi conduits à rapporter les

expériences aux équivalents des corps employés, c'est-à-dire aux masses qui jouent le rôle d'unité dans la plupart des phénomènes chimiques. Nos expériences ont été si nombreuses, que pour les exposer avec clarté il est nécessaire de les ranger sous un certain nombre de chefs distincts. Voici les divisions que nous avons adoptées :

I. Action d'un équivalent d'acide sur un équivalent d'alcool ;

II. Systèmes métamères ;

III. Action d'un équivalent d'acide sur plusieurs équivalents d'alcool ;

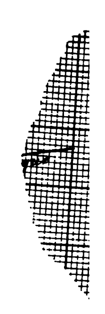
IV. Action d'un équivalent d'alcool sur plusieurs équivalents d'acide ;

V. Action d'un acide sur un alcool, en présence d'un excès d'éther neutre ;

VI. Action d'un acide sur un alcool à équivalents égaux, en présence de l'eau ; décomposition d'un éther neutre par diverses proportions d'eau ;

VII. Réaction de diverses proportions d'acide, d'alcool et d'eau ;

VIII. Réaction simultanée de plusieurs acides sur plusieurs alcools.



§ I. — Action d'un équivalent d'acide sur un équivalent d'alcool.

On indiquera successivement :

1° La réaction d'un acide monobasique sur un alcool monoatomique ;

2° La réaction d'un acide monobasique sur un alcool polyatomique ;

3° La réaction d'un acide polybasique sur un alcool monoatomique ;

4° La réaction d'un acide polybasique sur un alcool polyatomique.

…n d'un acide monobasique sur un alcool monoatomique.

…ols employés sont les suivants :

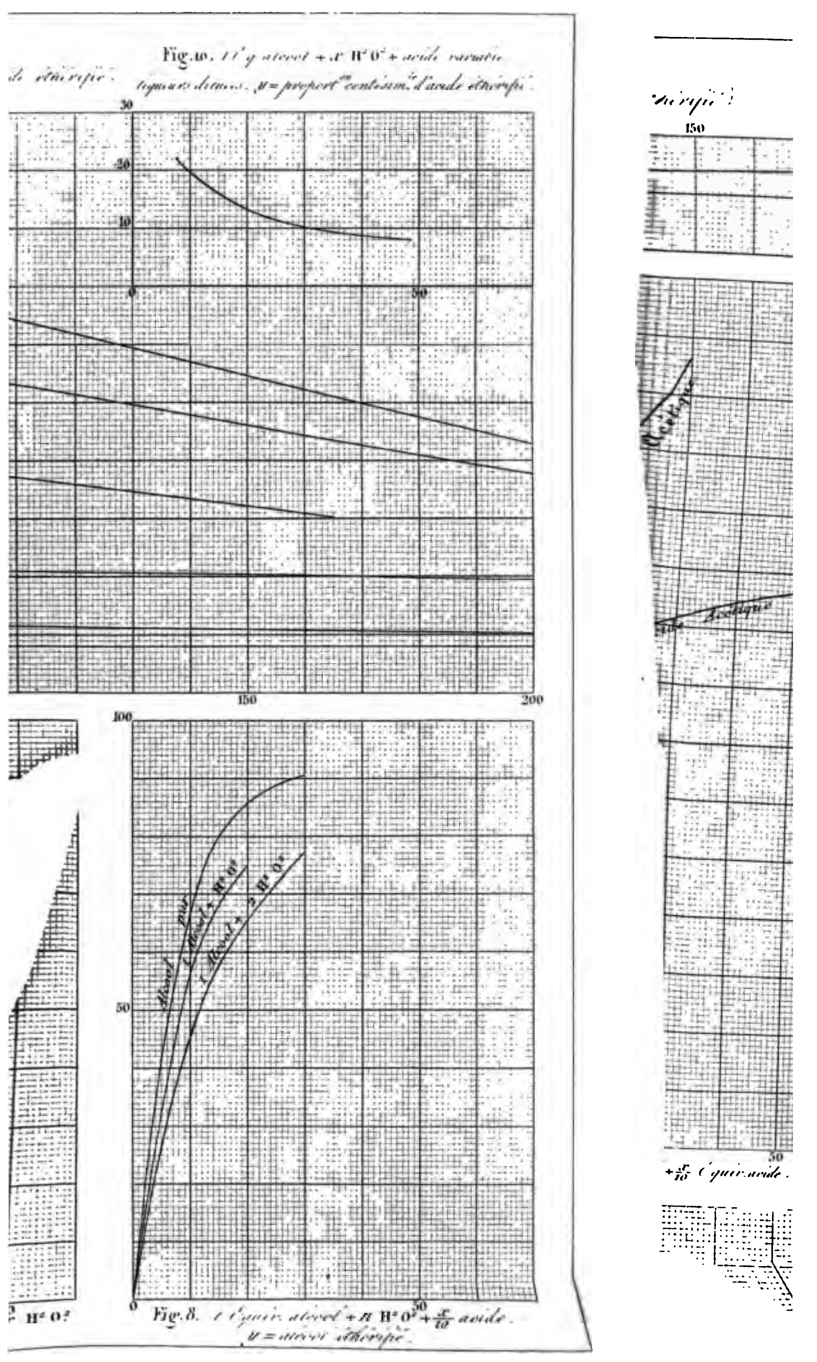
Alcools ordinaire, méthylique, amylique, éthalique, tous de la série	$C^{2n}H^{2n+2}O^2$,
Alcool mentholique, de la série	$C^{2n}H^{2n}O^2$,
Alcool campholique, de la série	$C^{2n}H^{2n-2}O^2$,
Alcool benzylique, de la série	$C^{2n}H^{2n-6}O^2$,
Alcool cholestérique, de l…	$C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Les acides employés … uivants :

Acides acétique, butyr… …érique, stéarique, de la série.........	$C^{2n}H^{2n}O^4$,
qui correspond a…	$C^{2n}H^{2n+2}O^2$,
Acide benzoïque, de…	$C^{2n}H^{2n-8}O^4$,
qui correspond aux alcools.............	$C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Les limites de l'action réciproque entre les divers acides et les divers alcools, c'est-à-dire les quantités centésimales d'acide éthérifié, ont été déterminées pour la plupart à plusieurs reprises. Parmi ces déterminations nous avons choisi celles que nous regardons comme les plus sûres pour les inscrire dans la troisième colonne des tableaux ci-dessous : ce sont celles qui ont été obtenues en prolongeant la durée des réactions et en restreignant autant que possible la capacité vide des tubes ; elles répondent à l'état liquide des systèmes. Les autres déterminations qui ne figurent pas ici diffèrent très-peu des premières : elles sont un peu moins exactes, parce que l'espace vide et par conséquent la partie gazeuse étaient un peu plus considérables, ce qui tend à élever la limite. Cependant nous croyons utile de donner dans une colonne séparée la moyenne de toutes nos expériences, quoique cette moyenne nous paraisse moins exacte que le chiffre inscrit dans la troisième colonne.

Pl. V.



Dulos sc.



ALCOOLS DE LA SÉRIE $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

EAU I. — *Alcool ordinaire*, $C^4H^6O^2$, *et acides, à équivalents égaux.*

ACIDE.		LIMITE ADOPTÉE.			MOYENNE de tous les essais.	NOMBRE des essais.
Nom.	Formule.	Valeur.	Nombre d'heures	Température.		
ue.	$C^4H^4O^4$	66,5	42 h.	170°	66,9	12
	Id.	Id.	38 h.	220		
que.	$C^8H^8O^4$	70,2	28 h.	200	69,8	4
	Id.	Id.	16 h.	280		
que.	$C^{10}H^{10}O^4$	65,8	43 h.	210	67,6	4
que.	$C^{36}H^{36}O^4$	72 env. (1)	24 h.	210	"	1
que.	$C^{14}H^6O^4$	66,5	20 h.	200	67,0	9
	Id.	Id.	33 h.	226		

(1) dosage de l'acide stéarique manque de précision.

AU II. — *Alcool méthylique*, $C^2H^4O^2$, *et acides, à équivalents égaux.*

ACIDE.		LIMITE ADOPTÉE.			MOYENNE de tous les essais.	NOMBRE des essais.
Nom.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.		
ue.	$C^4H^4O^4$	67,5	25 h.	200°	"	1
que.	$C^{10}H^{10}O^4$	65,9	22 h.	200	"	1
que.	$C^{14}H^6O^4$	64,8	20 h	200	64,5	2

AU III. — *Alcool amylique*, $C^{10}H^{12}O^2$, *et acides, à équivalents égaux.*

ACIDE.		LIMITE ADOPTÉE.			MOYENNE de tous les essais.	NOMBRE des essais.
Nom.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.		
ue.	$C^4H^4O^4$	68,2	43 h.	210°	68,9	2
que.	$C^8H^8O^4$	70,7	42 h.	170	"	1
que.	$C^{10}H^{10}O^4$	69,7	30 h.	210	70,5	2
que.	$C^{14}H^6O^4$	70,0	21 h.	210	"	1

AU IV. — *Alcool éthalique*, $C^{32}H^{34}O^2$, *et acides, à équivalents égaux.*

ACIDE.		LIMITE ADOPTÉE.			MOYENNE de tous les essais.	NOMBRE des essais
Nom.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.		
ue.	$C^4H^4O^4$	68,4	10 h.	200°	71,0	3
que.	$C^{10}H^{10}O^4$	72,8	110 h.	230	"	1

Ces nombres montrent que la proportion des divers alcools de la série fondamentale qui sont éthérifiés par les divers acides monobasiques varie très-peu; car elle oscille entre 66 et 72 centièmes, dans les cas extrêmes, et demeure constamment très-voisine des deux tiers d'un équivalent.

Or, l'équivalent des alcools employés varie depuis 32 jusqu'à 242; celui des acides, depuis 60 jusqu'à 284.

Le point d'ébullition des alcools varie depuis 66° jusqu'à 360°; celui des acides, depuis 120° jusque vers 400°.

Les uns de ces corps sont miscibles avec l'eau; d'autres y sont absolument insolubles.

Parmi les acides, les uns, comme l'acide acétique, s'unissent assez vite avec les alcools; tandis que les autres, comme l'acide benzoïque et surtout l'acide stéarique, ne s'éthérifient qu'avec une grande lenteur.

Bref, les propriétés physiques et chimiques de ces acides et de ces alcools sont extrêmement diverses : ce qui rend plus frappante la concordance des nombres qui expriment leur saturation réciproque.

Nous allons retrouver ces nombres, ou des nombres très-voisins, en étudiant l'éthérification des autres groupes d'alcools et d'acides.

ALCOOLS DE LA SÉRIE $C^{2n}H^{2n}O^2$.

TABLEAU V. — *Alcool mentholique, $C^{20}H^{20}O^2$, et acides, à équivalents égaux.*

		Limite adoptée.		
Nom de l'acide.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.
Acétique.......	$C^4H^4O^4$	60,0	114 h.	150°

C'est la plus faible de toutes les limites trouvées dans nos expériences.

ALCOOLS DE LA SÉRIE $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Un seul est connu, c'est l'alcool campholique, $C^{20}H^{18}O^2$.

Tableau VI. — *Alcool campholique, et acides, à équivalents égaux.*

Nom de l'acide.	Formule.	Limite. Valeur.	Durée.	Température.
Acétique......	$C^4H^4O^4$.	71,4	43 h.	210°

Cette limite est comprise dans l'ordre de grandeur de celles des tableaux précédents, quoiqu'un peu plus forte que les autres limites relatives à l'acide acétique.

ALCOOLS DE LA SÉRIE $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Tableau VII. — *Alcool benzylique*, $C^{14}H^8O^2$, *et acides, à équivalents égaux.*

Nom de l'acide.	Formule.	Limite adoptée. Valeur.	Durée.	Température.
Acétique.......	$C^4H^4O^4$	63,3	43 h.	210°

ALCOOLS DE LA SÉRIE $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Tableau VIII. — *Alcool cholestérique*, $C^{52}H^{44}O^2$, *et acides, à équivalents égaux.*

Nom de l'acide.	Formule.	Limite adoptée. Valeur.	Durée.	Température.
Acétique.......	$C^4H^4O^4$	61,3	43 h.	210°

Les nombres relatifs à l'alcool benzylique, et surtout à l'alcool cholestérique et à l'alcool menthoIique, sont sensiblement plus faibles que les autres, sans s'en écarter toutefois notablement. Cependant le rapprochement des limites demeure très-remarquable, surtout si l'on fait attention aux différences de toute nature qui séparent l'alcool ordinaire, par exemple, de la cholestérine.

2° *Action d'un acide monobasique sur un alcool polyatomique.*

On a opéré avec un alcool triatomique, la glycérine; avec un alcool diatomique, le glycol; avec un alcool tétratomique, l'érythrite.

1. Glycérine, $C^6H^8O^6$, triatomique.

Ce corps doit être déshydraté avec le plus grand soin.

Tableau IX. — *Glycérine*, $C^6H^8O^6$, *et acides, à équivalents égaux.*

Acide.		Limite adoptée.			Nombre des essais.	Moyenne de tous les essais.
Nom.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.		
Acétique	$C^4H^4O^4$	69,9	735 j.	A froid.	2	69,3
Id.	Id.	68,7	24 h.	170°		
Valérique	$C^{10}H^{10}O^4$	71,4	42 h.	170	1	"

Ces nombres sont compris dans l'ordre de grandeur des limites relatives aux autres alcools; ils sont presque identiques avec les limites relatives à l'alcool amylique, par exemple. Il est donc prouvé par là qu'un équivalent de glycérine se comporte, au point de vue de la limite, exactement comme un équivalent d'alcool monoatomique.

2. Glycol, $C^4H^6O^4$, diatomique.

Ce corps doit être non-seulement déshydraté, mais aussi débarrassé avec le plus grand soin de toute trace de ses éthers neutres. La méthode ordinaire de préparation laisse presque toujours dans le glycol une proportion plus ou moins considérable de glycol acétique. On vérifie sa pureté par l'épreuve suivante : si le glycol est pur, il doit pouvoir être chauffé à 100°, dans un vase scellé, avec un volume connu d'une solution titrée de baryte, sans en diminuer le moins du monde le titre.

Voici le résultat d'une expérience d'éthérification.

Tableau X. — *Glycol*, $C^4H^6O^4$, *et acides, à équivalents égaux.*

Nom de l'acide.	Formule.	Limite adoptée. Valeur.	Durée.	Température.
Acétique	$C^4H^4O^4$	68,8	114 h.	150°

Cette limite est presque identique avec celle du système acétoglycérique, et aussi avec celle du système amylacétique. Un équivalent de glycol se comporte donc ici exactement comme un équivalent d'alcool monoatomique.

3. ÉRYTHRITE, $C^8H^{10}O^8$, TÉTRATOMIQUE.

La cristallisation de ce corps garantit sa pureté (1).

TABLEAU XI. — *Érythrite*, $C^8H^{10}O^8$, *et acides, à équivalents égaux.*

Nom de l'acide.	Formule.	Limite. Valeur.	Durée.	Température.
Acétique.......	$C^4H^4O^4$	69,5	114 h.	150°

Ce nombre est très-voisin de ceux des alcools précédents; il prouve qu'un équivalent d'érythrite se comporte, à l'égard d'un équivalent d'acide, exactement comme un équivalent d'alcool ordinaire.

Pour compléter ces résultats, il serait nécessaire de donner maintenant les faits relatifs aux alcools d'un ordre plus élevé, tels que les principes sucrés, mannite, glucose, etc. Mais ici intervient une complication particulière. En effet ce ne sont ni la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$, ni la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, qui jouent le rôle d'alcools polyatomiques, mais les produits de leur déshydratation, c'est-à-dire la mannitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$, et la glucosane, $C^{12}H^{10}O^{10}$ (2). C'est pourquoi, si l'on emploie la mannite ou la glucose dans les expériences d'éthérification, ces principes ne paraissent réagir sur les acides que dans les conditions où ils sont susceptibles de se déshydrater; si au contraire on a recours directement à la mannitane ou à la glucosane, leur combinaison avec les acides produit de l'eau qui s'unit avec une autre partie de ces principes alcooliques, pour reconstituer de la mannite

(1) Donné par M. de Luynes.

(2) Voir *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 172, 175, 184, 275, et *Leçons faites à la Société Chimique*, en 1862, p. 315, 325, 326.

ou de la glucose. De là certaines particularités qui n'interviennent pas dans l'étude des alcools précédents et qui réclament une étude séparée.

3° *Action d'un acide polybasique sur un alcool monoatomique.*

Les acides employés ont été les suivants :

Acides bibasiques : succinique, pyrotartrique, subérique, sébacique, de la série........	$C^{2n}H^{2n-2}O^{8}$;
tartrique, de la série..................	$C^{2n}H^{2n-2}O^{12}$.
Acide tribasique : citrique, de la série......	$C^{2n}H^{2n-4}O^{14}$.

Les acides sulfurique et oxalique ont été également l'objet de quelques expériences.

I. Commençons par les *acides bibasiques*.

Il est essentiel de remarquer qu'un équivalent de ces acides, tel qu'on les formule en général, représente 2 équivalents d'un acide monobasique, car il sature 2 équivalents de base et forme un éther neutre dérivé de 2 équivalents d'alcool. L'acide succinique, formulé $C^8H^6O^8$, par exemple, sature $2KO$, s'unit à $2C^4H^6O^2$, et équivaut à $2C^4H^4O^4$. D'où il suit que, pour comparer l'éthérification d'un acide bibasique à celle d'un acide monobasique, il faudra faire réagir sur 1 équivalent du premier 2 équivalents d'alcool. La limite exprime ici le rapport entre l'acidité perdue par le fait de la combinaison et l'acidité primitive, ou, ce qui revient au même, la quantité d'alcool entrée en combinaison avec l'acide bibasique.



Tableau XII. — *Alcool ordinaire* ($2C^4H^6O^2$) *et acides bibasiques* (1 *équiv.*).

Acide.		Limite adoptée.			Moyenne de tous les essais.	Nombre des essais.
Nom.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.		
ccinique............	$C^8H^6O^8$	65,7	26 h.	200°	65,5	4
rotartrique....	$C^{10}H^8O^8$	67,2	22 h.	200	"	1
bérique.............	$C^{16}H^{14}O^8$	65,7	22 h.	140	"	1
bacique..	$C^{20}H^{18}O^8$	66,3	22 h.	200	"	1
artrique..............	$C^8H^6O^{12}$	66,6	22 h.	140	66,2	2

Tableau XIII. — *Alcool méthylique* (2 *équiv.*) *et acide bibasique* (1 *équiv.*).

		Limite adoptée.		
Nom de l'acide.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.
Succinique.....	$C^8H^6O^8$	66,1	22 h.	200°

Tableau XIV. — *Alcool amylique* (2 *équiv.*) *et acide bibasique* (1 *équiv.*).

		Limite adoptée.		
Nom de l'acide.	Formule.	Valeur.	Durée.	Température.
Succinique......	$C^8H^6O^8$	65,2.	21 h.	210°

Ces résultats, obtenus avec des acides dont l'équivalent varie du simple au double, et dont la diversité va de l'acide tartrique à l'acide sébacique, présentent entre eux une concordance plus remarquable encore que celle des limites relatives aux acides monobasiques.

Les limites relatives aux acides bibasiques concordent également avec les limites relatives aux acides monobasiques, malgré la grande différence qui existe entre les propriétés des acides monobasiques et volatils, et celles des acides bibasiques et fixes.

Ce dernier accord est d'autant plus frappant, que les produits de la réaction ne sont pas les mêmes dans les deux cas. En effet, un acide monobasique, réagissant sur un alcool, produit un éther unique et neutre ; tandis qu'un acide bibasique, réagissant sur un alcool, dans le rapport de 1 équivalent d'acide sur 2 équivalents d'alcool, nous a paru donner naissance en général à deux éthers, l'un neutre, l'autre acide. Nous reviendrons ailleurs sur ce point, qui est d'une grande importance, ainsi que sur les rapports de poids qui existent entre les deux composés éthérés. Le seul fait essentiel que nous voulions mettre en lumière, quant à présent, c'est l'existence d'une limite numériquement identique, ou à peu près identique, pour les acides monobasiques et pour les acides bibasiques. Il résulte de là que 1 équivalent d'acide bibasique se comporte précisément comme 2 équivalents d'acide monobasique.

Ce ne sont pas les seules expériences que nous ayons tentées sur les acides bibasiques. En effet, nous avons également expérimenté deux autres acides bibasiques très-importants, l'acide sulfurique et l'acide oxalique.

L'action de l'acide sulfurique sur les alcools est plus compliquée que celle des acides précédents ; elle donne lieu à certaines anomalies qui semblent liées avec la faculté exceptionnelle que cet acide possède pour changer les alcools en éthers hydriques et en carbures d'hydrogène. Nous y reviendrons dans une autre partie de nos Recherches.

Quant à l'acide oxalique, son action sur l'alcool est plus simple et comparable à celle des autres acides organiques ; mais l'acide oxalique est si peu stable à 100 degrés, et ses éthers se décomposent si facilement sous l'influence de l'eau, que nous n'avons pu exécuter de dosages précis, relativement à cet acide et à ses composés. Cependant, nous avons réussi à constater que la limite de saturation de l'acide oxalique r les alcools ordinaire et méthylique est comprise entre t 60 centièmes. Elle est donc comprise dans les mêmes

limites que celles des autres acides bibasiques et monobasiques.

II. Venons aux *acides tribasiques*.

Nous avons opéré seulement avec l'acide citrique et nous l'avons fait réagir par 3 équivalents d'alcool, conformément aux remarques développées ci-dessus.

TABLEAU XV. — *Alcool ordinaire* (3 *équiv.*), $3 C^4 H^6 O^2$, *et acide tribasique* (1 *équiv.*).

Nom de l'acide.	Formule.	Limite adoptée. Valeur.	Durée.	Température.
Citrique........	$C^{12} H^8 O^{14}$	66,6	22 h.	140°

Cette limite s'accorde parfaitement avec celle des acides bibasiques et monobasiques. Nous ne discuterons pas pour le moment la formation simultanée, non douteuse d'ailleurs, de plusieurs composés éthylcitriques. La multiplicité des produits fournis par un acide tribasique, opposée à l'unité du produit fourni par un acide monobasique, rend plus frappant encore le rapprochement des limites.

Il résulte donc de l'expérience ci-dessus que 1 équivalent d'acide tribasique se combine à la même quantité d'alcool que 3 équivalents d'acide monobasique. Résultat facile à expliquer, puisque la capacité de saturation du premier acide est triple de celle du second. Mais il est utile d'appeler l'attention sur le contraste que ce fait établit entre les acides polybasiques et les alcools polyatomiques.

D'après les expériences relatives à la glycérine, au glycol et à l'érythrite, 1 équivalent d'un alcool diatomique, triatomique, polyatomique neutralise précisément la même quantité d'acide que 1 équivalent d'alcool monoatomique. Au contraire 1 équivalent d'acide monobasique s'unit à la même quantité d'alcool que 2 équivalents d'acide bibasique, à la même quantité d'alcool que 3 équivalents d'acide tribasique. Il y a là une opposition très-remarquable. Cette différence entre un acide et un alcool polyatomique montre

une fois de plus que le rôle des acides et celui des alcools, dans l'éthérification, ne sont pas exactement symétriques. (*Voir* deuxième partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 77, 84, 94, 98.) La différence tient sans doute à ce que les trois combinaisons d'un alcool triatomique avec un même acide sont neutres, tandis que, parmi les trois combinaisons d'un acide tribasique avec une même base, une seule réalise le phénomène de la neutralité. Autrement dit, le glycéride monacétique, qui est un véritable éther neutre, n'est pas comparable à un sel biacide, tel que le phosphate monopotassique ; le glycéride diacétique, qui est également un éther neutre, n'est pas comparable à un sel monoacide, tel que le phosphate dipotassique. C'est entre le glycéride monacétique et les métaphosphates monobasiques que l'assimilation doit être établie, parce que les métaphosphates sont de véritables sels neutres, au même titre que les phosphates tribasiques. De même le glycéride diacétique doit être comparé à une autre série de sels neutres, les pyrophosphates, bibasiques. La triacétine ou glycéride triacétique est le seul composé qui puisse être rapproché rigoureusement des phosphates tribasiques.

Les faits relatifs à la réaction de plusieurs équivalents d'acide sur 1 équivalent d'alcool, exposés plus loin, mettront ces différences dans un jour plus complet encore.

4° *Action d'un acide polybasique sur un alcool polyatomique.*

Nous avons opéré avec la glycérine, triatomique, et l'acide succinique, bibasique.

TABLEAU XVI. — *Glycérine* (2 *équiv.*), $2C^6H^8O^6$, *et acide bibasique* (1 *équiv.*).

Nom de l'acide.	Formule.	Limite adoptée. Valeur.	Durée.	Température.
Succinique......	$C^8H^6O^8$	71,2	114 h.	150°

Ce nombre est compris dans l'ordre de grandeur des nites relatives à l'union de la glycérine avec les acides onobasiques. Il vient donc à l'appui des remarques prédentes

---

Jusqu'ici nous avons exposé les résultats de nos expéences en rattachant à chaque alcool les divers acides que us avons fait réagir sur lui. Avant d'aller plus loin et en e des comparaisons ultérieures, nous croyons utile de produire les mêmes résultats dans un autre ordre, en enant comme point de départ, non plus l'alcool, mais cide. Tel est l'objet des tableaux suivants.

I. *Acides monobasiques.*

BLEAU XVII. — *Acide acétique*, $C^4H^4O^4$, *et alcools, à équivalents égaux.*

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Méthylique.......	$C^2H^4O^2$	67,5
Éthylique........	$C^4H^6O^2$	66,5
Amylique........	$C^{10}H^{12}O^2$	68,2
Éthalique........	$C^{32}H^{34}O^2$	68,4
Mentholique......	$C^{20}H^{20}O^2$	60,0
Campholique.. ..	$C^{20}H^{18}O^2$	71,4
Benzylique.......	$C^{14}H^8O^2$	63,3
Cholestérique.....	$C^{52}H^{44}O^2$	61,3
Glycérine.........	$C^6H^8O^6$	69,9
Glycol...........	$C^4H^6O^4$	68,8
Érythrite........	$C^8H^{10}O^8$	69,5

BLEAU XVIII. — *Acide butyrique*, $C^8H^8O^4$, *et alcools, à équivalents égaux.*

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Éthylique........	$C^4H^6O^2$	70,2
Amylique........	$C^{10}H^{12}O^2$	70,7

TABLEAU XIX. — *Acide valérique*, $C^{10}H^{10}O^4$, *et alcools, à équivalents égaux.*

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Méthylique.......	$C^2H^4O^2$	65,9
Éthylique........	$C^4H^6O^2$	65,8
Amylique........	$C^{10}H^{12}O^2$	69,7
Éthalique........	$C^{32}H^{34}O^2$	72,8
Glycérine........	$C^6H^8O^6$	71,4

L'acide stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$, et l'alcool, à équivalents égaux, fournissent une limite égale à 72 environ.

TABLEAU XX. — *Acide benzoïque*, $C^{14}H^6O^4$, *et alcools, à équivalents égaux.*

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Méthylique......	$C^2H^4O^2$	64,8
Éthylique.......	$C^4H^6O^2$	66,5
Amylique........	$C^{10}H^{12}O^2$	70,0

II. *Acides bibasiques.*

L'acide oxalique, $C^4H^2O^8$ (1 équivalent), et les alcools méthylique et éthylique (2 équivalents) fournissent des limites comprises entre 70 et 60 centièmes.

TABLEAU XXI. — *Acide succinique*, $C^8H^6O^8$, *et alcools* (2 *équiv.*).

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Méthylique.......	$C^2H^4O^2$	66,1
Éthylique........	$C^4H^6O^2$	65,7
Amylique...... .	$C^{10}H^{12}O^2$	65,2
Glycérique.......	$C^6H^8O^6$	71,2

TABLEAU XXII. — *Acides* $C^{2n}H^{2n-2}O^8$ *et alcool ordinaire* (2 *équiv.*).

Nom de l'acide.	Formule.	Limite.
Acide pyrotartrique...	$C^{10}H^8O^8$	67,2
Acide subérique......	$C^{16}H^{14}O^8$	65,7
Acide sébacique......	$C^{20}H^{18}O^8$	66,3

Tableau XXIII. — *Acide tartrique*, $C^8H^6O^{12}$, *et alcool ordinaire* (2 *équiv.*).

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Éthylique........	$C^4H^6O^2$	66,6

III. *Acides tribasiques.*

Tableau XXIV. — *Acide citrique*, $C^{12}H^8O^{14}$, *et alcool* (3 *équiv.*).

Nom de l'alcool.	Formule.	Limite.
Éthylique........	$C^4H^6O^2$	66,6

Les nombres compris dans ces tableaux peuvent être comparés à divers points de vue. Nous nous bornerons à chercher s'il existe quelque relation entre la diversité de composition des systèmes et les légères variations de la limite.

Si l'on compare les combinaisons d'un même alcool avec les divers acides (tableaux de I à XVI), il paraît difficile d'établir quelque relation, soit entre les variations de la limite et la progression régulière des équivalents, soit entre les mêmes variations et la vitesse de la combinaison des divers acides avec un même alcool (deuxième partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 68). La seule remarque intéressante que nous croyons devoir rappeler, c'est que les limites relatives aux acides bibasiques sont bien plus voisines les unes des autres que celles des acides monobasiques.

Les nombres relatifs à l'union d'un même acide avec divers alcools (tableaux XVII à XXIV) sont un peu plus divergents que les limites relatives à l'union d'un même alcool avec divers acides. Cette divergence se manifeste surtout pour des alcools qui n'appartiennent pas à la série $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, tels que les alcools mentholique, benzylique et cholestérique. Les autres alcools fournissent des limites bien plus rapprochées, surtout lorsqu'ils s'unissent avec l'acide acétique. Cependant, une relation intéressante résulte de cette nouvelle comparaison. En effet, si l'on unit un même acide avec divers alcools homologues, l'accrois-

sement de la limite marche à peu près dans le même sens que celui de l'équivalent, résultat qui contraste avec l'identité de vitesse de combinaison que présentent les divers alcools homologues mis en présence d'un même acide, tel que l'acide acétique. (*Voir* deuxième partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 76.)

Quoi qu'il en soit de cette discussion, peut-être un peu minutieuse, il résulte de l'ensemble des faits précédents, et c'est là un résultat fondamental, que les proportions équivalentes d'acide et d'alcool qui entrent en combinaison sont presque indépendantes de la nature spéciale de l'acide et de l'alcool. On retrouve ici cette influence prépondérante de l'équivalent chimique qui se manifeste dans tant de phénomènes et qui tend à effacer les différences dues à la nature individuelle des corps.

§ II. — Réaction comparée des systèmes métamères.

En voyant combien les nombres qui représentent les limites d'éthérification sont voisins les uns des autres, malgré l'extrême diversité des corps qui entrent en combinaison, on peut se demander s'il n'y a pas là au fond quelque chose de plus absolu, et si les différences ne tiennent pas à ce que les conditions dans lesquelles les limites peuvent être déterminées ne sont pas exactement comparables, pour les divers systèmes mis en expériences.

Nous ne voulons pas parler ici de certaines conditions pratiques, telles que la température, le vide des tubes, l'exclusion absolue des moindres traces d'eau. Bien que l'identité rigoureuse de ces conditions n'ait pas toujours été observée avec minutie, surtout dans les plus anciennes de nos expériences, cependant un certain nombre de celles qui offrent des différences sensibles ont été faites dans des conditions aussi semblables que possible. Les limites relatives à l'alcool amylique, par exemple, ont toujours été notablement plus élevées que celles relatives à l'union de l'alcool ordinaire avec les mêmes acides, opposition d'autant

plus remarquable, que la vitesse de combinaison de ces deux alcools avec un même acide est sensiblement la même.

Les conditions fondamentales des expériences ne peuvent presque jamais être absolument comparables. En effet, étant donnés deux systèmes différents que l'on fait réagir à une même température et en observant un même rapport entre le volume du liquide et la capacité intérieure des tubes, la portion vaporisée dans la partie vide n'est pas la même en général pour ces deux systèmes, en raison de l'inégale volatilité des corps qui les composent.

Ce n'est pas tout : la densité des divers systèmes liquides n'est pas exactement la même. Il est probable que ces différences de densité jouent un certain rôle, même dans les systèmes liquides; car cette densité représente les masses actives contenues dans l'unité de volume. Or nous avons vu quelle est l'influence de l'état de condensation de la matière sur l'éthérification, en étudiant (p. 239) la variation de la limite dans les systèmes gazeux.

En résumé, on se trouve ici en présence de conditions qui ne sont pas exactement comparables pour tous les systèmes. C'est la même difficulté qui se présente, toutes les fois que les densités et les tensions de vapeur interviennent dans les phénomènes. Pour pouvoir établir des comparaisons irréprochables, il faudrait placer les systèmes dans des conditions telles, que les poids équivalents occupassent exactement le même volume.

Ce n'est pas là un problème au-dessus des ressources de l'expérience. En effet, on peut le résoudre par deux méthodes, soit en comparant des systèmes gazeux, soit en comparant des systèmes liquides qui renferment le même poids de matière sous le même volume.

L'état gazeux est le seul qui satisfasse en général et pour tous les systèmes à la condition posée. Malheureusement, l'expérimentation sur les systèmes gazeux est presque impraticable, parce que le ralentissement des réactions rend à

peu près impossible d'arriver à la limite, toutes les fois que l'on opère sur des systèmes vaporisés dans un espaee supérieur à 80 ou 100 fois le volume qu'ils occupent à l'état liquide. Cette vaporisation complète doit d'ailleurs être produite à une température comprise entre 200 et 250 degrés au plus, sous peine de détruire les corps sur lesquels on opère, ce qui restreint pratiquement les essais à un seul acide, l'acide acétique. Enfin, l'acide acétique lui-même ne saurait être regardé comme ayant une densité de vapeur normale à cet état de condensation et à cette température. Aussi nous n'avons cru pouvoir tenter aucune comparaison sur des systèmes gazeux.

Nous avons abordé le problème dans une condition plus restreinte, et qui s'applique seulement à certains systèmes spéciaux, mais qui permet d'opérer sur des systèmes liquides. Il s'agit des systèmes métamères, c'est-à-dire des systèmes pondéralement identiques. La différence de composition des deux alcools contenus dans deux systèmes de cette nature se reproduit en sens inverse dans les deux acides mis en présence de ces alcools.

Tels sont par exemple les deux systèmes suivants :

Acide acétique et alcool amylique...	$C^4H^4O^4 + C^{10}H^{12}O^2$.
Acide valérique et alcool éthylique..	$C^{10}H^{10}O^4 + C^4H^6O^2$.

Dans de tels systèmes, non-seulement la composition pondérale est la même, mais la densité et toutes les propriétés physiques sont pour ainsi dire identiques. On remplit donc, d'une manière aussi approchée que possible, les conditions d'une comparaison rigoureuse.

Cinq couples de systèmes de ce genre peuvent être tirés de nos expériences. Nous citerons d'abord le couple suivant que nous avons étudié tout spécialement et dans des conditions aussi comparables que possible.

1er SYSTÈME...	Acide acétique et alcool amylique.
2e SYSTÈME...	Acide valérique et alcool éthylique.

TABLEAU XXV. — *Systèmes métamères.*

	Nom du système.	Température.	Durée.	Volume correspondant à 1 gramme.	Limite.
1	Ethylvalérique.	210°	43 h.	3,7	65,8
	Amylacétique..	210°	43 h.	2,8	68,2
2	Ethylvalérique.	210°	43 h.	14,5	69,6
	Amylacétique..	210°	43 h.	13,3	72,4

Dans le premier couple d'expérience, la partie gazeuse est tout à fait négligeable; tandis que dans le second, elle est assez considérable. Ce sont là deux conditions différentes pour les deux couples, quoique semblables pour les deux systèmes qui forment chacun d'eux. Malgré cette similitude, les limites dans chaque couple sont sensiblement différentes.

La même conclusion peut être tirée des quatre couples de systèmes qui suivent, quoiqu'ils n'aient pas été étudiés avec le même détail que les précédents, ni spécialement disposés en vue de résoudre la question qui nous occupe.

TABLEAU XXVI. — *Systèmes métamères.*

Nom du système.		Limite.
Méthylvalérique. .	$C^2H^4O^2 + C^{10}H^{10}O^4$	65,9
Ethylbutyrique. . .	$C^4H^6O^2 + C^8H^8O^4$	69,8
Ethylbenzoïque. . .	$C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4$	67,0
Benzylacétique. . . .	$C^{14}H^6O^2 + C^4H^4O^4$	63,3
Ethylsébacique. . . .	$2C^4H^6O^2 + C^{20}H^{18}O^8$	66,3
Amylsuccinique. . .	$2C^{10}H^{12}O^2 + C^8H^6O^8$	65,2

Ces résultats paraissent écarter l'idée d'une limite absolument indépendante de la nature spécifique des acides et des alcools.

§ III. — Action d'un équivalent d'acide sur plusieurs équivalents d'alcool.

Nous avons fait agir :

1° Un acide monobasique sur un alcool monoatomique;

2° Un acide monobasique sur un alcool polyatomique ;
3° Un acide polybasique sur un alcool monoatomique.

1° *Acide monobasique et alcool monoatomique.*

Nous avons employé les acides acétique, butyrique, benzoïque et les alcools méthylique, éthylique, amylique. Tous les nombres qui vont être donnés résultent d'expériences directes.

TABLEAU XXVII. — 1 *équivalent d'acide acétique et plusieurs équivalents d'alcool ordinaire :* $C^4H^4O^4 + nC^4H^6O^2$.

NOMBRE d'équivalents d'alcool.	DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE.				LIMITE.
	COMPOSITION PONDÉRALE.		Durée.	Température.	
	Alcool.	Acide.			
n = 1,0	43,5	56,5	42 h.	170°	66,5
1,5	53,5	46,5	24 h.	200°	77,9
2,0	60,5	39,5	24 h.	200°	82,8
2,8	68,4	31,6	120 h.	160°-180° (1)	85,6
3,0	69,7	30,3	24 h.	200°	88,2
4,0	75,4	24,6	24 h.	200°	90,2
5,4	82,0	18,0	114 h.	160°-180° (1)	92,0
12,0	90,45	9,55	48 h.	160°-180°	93,2
19,0	94,8	5,2	114 h.	160°-180°	95,0
500,0	99,75	0,25	48 h.	160°-180°	Ne rougit plus le tournesol.

(1) Était terminé au bout de 48 heures.

A l'inspection de ces nombres, on aperçoit aussitôt que la proportion d'éther formé s'accroît avec le nombre d'équivalents d'alcool mis en présence de l'acide, résultat d'autant plus remarquable qu'un seul équivalent peut entrer en combinaison.

La limite était de	66,5	pour le 1er équivalent.	
Elle s'accroît de	16,3	pour le 2^e^	—
—	5,4	pour le 3^e^	—
—	2,0	pour le 4^e^	—

Le système tend ainsi de plus en plus vers un état de combinaison totale. Toutefois il n'y arrive pas encore complétement en présence de 19 équivalents d'alcool, ni même, comme on le verra plus loin, en présence de 53 équivalents d'alcool. C'est seulement en présence de 500 équivalents d'alcool que la saturation a paru complète, c'est-à-dire qu'il n'a plus été possible d'apprécier expérimentalement si quelque portion d'acide était demeurée libre.

L'accroissement de la limite, constaté par ces expériences, s'opère d'une manière continue et non par sauts brusques, ce qui établit une différence capitale entre la formation des éthers et certains autres phénomènes d'équilibre plus ou ou moins analogues.

Pour donner une idée plus complète de l'influence que la proportion d'alcool exerce sur l'éthérification, nous transcrirons encore le tableau suivant, déduit d'autres expériences, relatives au cas où la proportion d'alcool est inférieure à 1 équivalent.

TABLEAU XXVIII. — *Systèmes éthylacétiques : 1 équivalent d'acide + n équivalents d'alcool.*

Nombre d'équiv. d'alcool.	Limite.
$n = 1,0$	66,5
0,67	54,6
0,50	42,9
0,45	39,0
0,20	19,3

De l'ensemble de ces résultats on tire la courbe empirique représentée *fig.* 2, *Pl. V.* Cette courbe a été obtenue en prenant pour abscisse le nombre d'équivalents d'alcool

multiplié par 10, et pour ordonnée la limite correspondante, c'est-à-dire la quantité d'éther formé.

Cette courbe part de l'origine, où elle est tangente à l'axe des ordonnées, et s'élève rapidement, suivant une ligne presque droite, jusqu'à ce que l'abscisse soit égale à 5 (ce qui répond à un demi-équivalent d'alcool). A ce moment, elle commence à devenir concave vers l'axe des abscisses : au delà, la concavité se prononce de plus en plus. L'angle que la tangente fait avec l'axe des x, d'abord plus grand que 45°, devient de plus en plus aigu. Enfin la courbe est asymptotique à une parallèle à l'axe des abscisses, $y = 100$.

Toutes ces circonstances représentent des phénomènes essentiels de l'éthérification. En effet, la courbe part nécessairement de l'origine, qui représente l'absence totale d'alcool. Elle est, à l'origine, tangente à l'axe des ordonnées, parce que l'alcool s'éthérifie pour ainsi dire complétement, en présence d'un très-grand excès d'acide. Dans les commencements, la quantité d'éther formé est sensiblement proportionnelle à la quantité d'alcool, parce que l'acide se trouve en excès suffisant pour que les quantités d'eau et d'éther neutre, produites par la réaction, n'exercent pas une influence très-notable sur la combinaison. Cette influence se manifeste surtout à partir d'un demi-équivalent d'alcool. L'influence de l'eau et de l'éther neutre apparaît de plus en plus nettement, à mesure qu'on se rapproche d'un système formé par des équivalents égaux d'alcool et d'acide.

Au delà de ce terme, le phénomène change de nature, parce que, sur plusieurs équivalents d'alcool employés, un seul peut entrer en réaction. Cet équivalent unique tend de plus en plus vers une combinaison complète, à mesure que s'accroît l'alcool excédant. C'est ce qui est représenté par la forme asymptotique de la dernière partie de la courbe. L'asymptote répond nécessairement à $y = 100$, qui exprime

une combinaison totale. La courbe présente donc dans sa dernière partie une forme très-analogue à celle d'une hyperbole.

L'influence de l'excès d'acide se dessine dans la première partie de la courbe, où l'éthérification est à peu près proportionnelle à la masse de l'alcool. Au contraire, l'influence de l'excès d'alcool est manifeste dans la dernière partie de la courbe, où l'éthérification tend à devenir proportionnelle à la masse de l'acide.

Voici des expériences analogues qui ont été réalisées en faisant réagir divers acides sur un excès d'alcool ordinaire.

TABLEAU XXIX. — 1 *équivalent d'acide butyrique et plusieurs équivalents d'alcool ordinaire :* $C^8H^8O^4 + nC^4H^6O^2$.

Nombre d'équival. d'alcool.	Composition pondérale du système. Alcool.	Acide.	Durée.	Température.	Limite.
1	34,3	65,7	28 h.	200°	70,2
2	51,1	48,9	28 h.	200°	85,9

TABLEAU XXX. — 1 *équivalent d'acide benzoïque et plusieurs équivalents d'alcool ordinaire :* $C^{14}H^6O^4 + nC^4H^6O^2$.

Nombre d'équival.	Composition pondérale du système. Alcool.	Acide.	Durée.	Température.	Limite.
1	27,4	72,6	20 h.	200°	66,5
2	43,0	57,0	20 h.	200°	83,1
3	53,1	46,9	20 h.	200°	87,0
4	60,1	39,9	20 h.	200°	89,3

Les résultats obtenus avec les acides butyrique et benzoïque sont fort analogues à ceux que fournit l'acide acétique. Les limites correspondantes dans les systèmes éthylacétiques et éthylbenzoïques ne diffèrent pour ainsi dire pas les unes des autres. Dans les systèmes éthylbutyriques

les limites sont un peu plus élevées, mais sans s'écarter notablement des précédentes.

Cette concordance est très-digne d'intérêt. On a vu, en effet, que divers acides, réagissant sur divers alcools, à équivalents égaux, donnent lieu à des limites de combinaison presque identiques : or les faits ci-dessus démontrent que la presque identité des limites de combinaison subsiste, lorsque l'on augmente le nombre d'équivalents d'alcool. Résultat d'autant plus frappant, que dans les trois tableaux ci-dessus un même nombre d'équivalents d'alcool, mis en présence d'un équivalent de divers acides, donne lieu à des systèmes dont la composition centésimale est extrêmement différente.

En effet, le système formé par 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide acétique, par exemple, renferme 43,5 centièmes d'alcool et 56,5 centièmes d'acide : dans les systèmes éthylbenzoïques, cette même composition centésimale répond à *un* équivalent d'alcool et *deux* équivalents d'acide. La composition en équivalents est donc très-différente, pour une même composition pondérale. Or les limites ne diffèrent pas moins, puisque, dans le premier système, il se forme 66,5 centièmes d'éther acétique, tandis que, dans le second système, 83,1 d'éther benzoïque prennent naissance. On voit nettement ici jusqu'à quel point l'éthérification est dominée par les rapports équivalents des corps qui réagissent.

On arrive à la même conclusion, en opérant avec d'autres alcools, comme il résulte des tableaux suivants :

TABLEAU XXXI. — 1 *équivalent d'acide acétique et plusieurs équivalents d'alcool méthylique* : $C^4H^4O^4 + nC^2H^4O^2$.

Nombre d'équivalents d'alcool.	Durée.	Température.	Limite.
1	29 h.	200°	67,5
1,5	29 h.	200°	75,9
[illegible]	29 h.	200°	84,0

Ces nombres ne diffèrent pas sensiblement des limites relatives aux systèmes éthylacétiques.

TABLEAU XXXII. — 1 *équivalent d'acide benzoïque et plusieurs équivalents d'alcool méthylique :* $C^{14}H^{6}O^{4} + nC^{2}H^{4}O^{2}$.

Nombre d'équivalents d'alcool.	Durée.	Température.	Limite.
1	20 h.	200°	64,8
3	20 h.	200°	87,4

Limites presque identiques à celles des systèmes éthylbenzoïques.

TABLEAU XXXIII. — 1 *équivalent d'acide acétique et plusieurs équivalents d'alcool amylique :* $C^{4}H^{4}O^{4} + nC^{10}H^{12}O^{2}$.

Nombre d'équivalents d'alcool.	Durée.	Température.	Limite.
1	43 h.	210°	68,2
2	38 h.	220°	86,9
3	38 h.	220°	89,4

Ces nombres sont un peu plus élevés que ceux des systèmes éthylacétiques, conformément à ce qui a été dit en général des systèmes où figure l'alcool amylique, comparés à ceux où figure l'alcool ordinaire (*voir* p. 257 et 259).

On les a représentés par une courbe qui comprend également les expériences où l'acide domine (*fig.* 2, *Pl. V*). Cette courbe commence au même point que la courbe éthylacétique; elle se confond avec elle, jusqu'au voisinage du point où l'acide et l'alcool sont à équivalents égaux. Au delà elle s'élève un peu plus rapidement; mais elle s'approche de la même asymptote, qui répond à la combinaison totale. En somme, la marche des deux courbes est très-analogue.

2° *Acide monobasique et alcool polyatomique.*

Nous avons opéré avec l'acide acétique et la glycérine.

Tableau XXXIV. — 1 *équivalent d'acide acétique et plusieurs équivalents de glycérine* : $C^4H^4O^4 + nC^6H^8O^6$.

Nombre d'équival. d'alcool.	Composition pondérale du système. Glycérine.	Acide.	Durée.	Température.	Limite.
1,00	60,5	39,5	24 h.	170°	68,7
1,52	70,0	30,0	114 h.	160°-180°	72,0
6,1	90,2	9,8	48 h.	idem.	89,3

En présence de 200 équivalents de glycérine, la neutralisation de l'acide acétique n'est pas encore complète.

Ces nombres sont un peu plus faibles que ceux qui répondent aux systèmes éthylacétiques, mais sans s'en écarter notablement. La courbe qui représente ces résultats, joints à ceux que l'on obtient en présence d'un excès d'acide, est donnée *fig.* 2, *Pl. V*. Elle commence au même point que la courbe éthylacétique, s'élève plus rapidement encore, pour s'infléchir d'une manière plus marquée au voisinage du point qui répond à équivalents égaux des deux corps. Au delà, elle tend vers la même asymptote (combinaison totale). En somme, la marche générale des deux courbes est très-analogue.

3° *Acide polybasique et alcool monoatomique.*

Nous avons opéré avec les acides succinique et tartrique, d'une part, réagissant sur l'alcool ordinaire, d'autre part. Il faut considérer ici 2 équivalents d'alcool pour 1 équivalent d'acide, puisque la capacité de saturation d'un acide bibasique est double de celle d'un acide monobasique (*voir* p. 262). La limite représente la proportion totale d'acide neutralisé, ou, ce qui est la même chose, la proportion d'alcool entrée en combinaison avec cet acide.

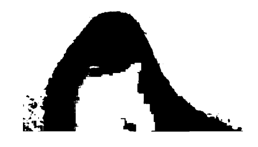


TABLEAU XXXV. — 1 *équivalent d'acide succinique et plusieurs doubles équivalents d'alcool :* $C^8H^6O^8 + 2nC^4H^6O^2$.

Nombre d'équivalents d'alcool.	Durée.	Température.	Limite.
2 × 1	26 h.	200°	65,7
2 × 1,5	26 h.	200°	77,9
2 × 2	26 h.	200°	80,9
2 × 53	219 h.	150°-180°	99,2

Ces nombres ne diffèrent pas sensiblement de ceux des systèmes éthylacétiques; ils prouvent qu'un acide bibasique, mis en présence d'un excès d'alcool, se sature exactement suivant les mêmes rapports qu'un acide monobasique. Un tel résultat est d'autant plus remarquable, que l'acide monobasique ne forme avec l'alcool qu'une seule combinaison, laquelle est neutre : au contraire, l'acide bibasique forme avec l'alcool deux combinaisons, l'une neutre, l'autre acide; de plus, la proportion relative de ces deux composés change avec la composition du système. Ce dernier point sera traité dans une autre partie de notre travail. Pour le moment, il suffit de remarquer que, dans la réaction de 53 doubles équivalents d'alcool sur 1 équivalent d'acide succinique, il ne se forme pour ainsi dire que de l'éther neutre; tandis que dans la réaction d'un double équivalent d'alcool sur 1 équivalent du même acide, il se forme à la fois un éther neutre et un éther acide : l'expérience prouve en effet que tous deux prennent naissance en proportion notable, dans cette dernière circonstance. Cependant les faits ci-dessus établissent que la quantité d'alcool unie à l'acide, laquelle est proportionnelle à la diminution du titre acide, demeure constante, soit qu'il s'agisse d'un acide monobasique, soit qu'il s'agisse d'un acide bibasique : c'est là ce qui constitue la loi.

L'étude de l'acide tartrique conduit précisément à la même conclusion, comme il résulte du tableau suivant.

TABLEAU XXXVI. — 1 *équivalent d'acide tartrique et plusieurs doubles équivalents d'alcool* : $C^8H^6O^{12} + 2nC^4H^6O^2$.

Nombre d'équivalents d'alcool.	Durée.	Température.	Limite.
2×1	22 h.	140°	66,6
2×1,5	22 h.	140°	74,8
2×2	22 h.	140°	79,0
2×5	22 h.	140°	83,2

Ces nombres diffèrent peu de ceux des systèmes éthylacétiques; cependant ils sont généralement un peu plus faibles. La courbe correspondante tracée *fig.* 2, *Pl. V*, et complétée par les expériences où l'acide domine, part du même point, se confond avec la courbe éthylacétique jusqu'au moment où l'acide tartrique est en présence d'un double équivalent d'alcool. Au delà la marche est un peu plus lente dans la courbe éthyltartrique, mais en tendant vers la même asymptote; en somme la forme des deux courbes est presque identique.

En résumé,

1° Les divers acides agissant sur les divers alcools, en présence d'un excès de ces alcools, s'éthérifient suivant une proportion qui varie avec la quantité d'alcool employée. L'éthérification de l'acide tend de plus en plus à devenir totale, à mesure que l'alcool augmente;

2° Les nombres qui expriment l'éthérification, opérée en présence d'un excès d'alcool, dépendent surtout de la proportion équivalente qui existe entre l'acide et l'alcool; ils sont à peu près les mêmes pour les divers acides monobasiques et bibasiques, réagissant sur les divers alcools monoatomiques et polyatomiques. Nous retrouvons donc dans ce cas plus général la relation d'équivalents que nous avons déjà ignalée, en étudiant la combinaison entre équivalents égaux cide et d'alcool.

§ IV. — Action d'un équivalent d'alcool sur plusieurs équivalents d'acide.

Nous allons exposer successivement :

1° La réaction d'un acide monobasique sur un alcool monoatomique ;

2° La réaction d'un acide polybasique sur un alcool monoatomique ;

3° La réaction d'un acide monobasique sur un alcool polyatomique.

1. *Action d'un acide monobasique sur un alcool monoatomique.*

Nous avons fait agir les acides acétique et butyrique sur les alcools ordinaire, méthylique, amylique et mentholique.

TABLEAU XXXVII. — 1 *équivalent d'alcool ordinaire et plusieurs équivalents d'acide acétique :* $C^4H^6O^2 + nC^4H^4O^4$.

Nombre d'équiv. d'acide.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 1$	42 h.	170°	66,5
1,5	24 h.	200°	81,9
2	24 h.	200°	85,8
2,24	186 h. (1)	160°-180°	87,6
5	83 h. (2)	100°	96,6

Les résultats qui précèdent expriment la proportion centésimale d'alcool éthérifié. Il est clair que cette proportion exprime en même temps la neutralisation éprouvée par un seul équivalent d'acide, quel que soit l'excès de l'acide employé.

$$[\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide équiv.}}] + \underbrace{(n-1)C^4H^4O^4}_{\text{Acide excédant.}}$$

$$= [\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Éther.}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}}] + \underbrace{(n-1)C^4H^4O^4}_{\text{Acide excédant.}}.$$

(1) Était terminé au bout de 48 heures.

(2) Était terminé au bout de 15 heures.

›n voulait savoir quelle est la proportion centé-
l'acide total qui se trouve neutralisé, il faudrait
iser la limite par le nombre total d'équivalents. Soit, par
ıle, la limite correspondant à 5 équivalents d'acide;
ııite est représentée dans le tableau par le nombre
i : ce nombre exprime que sur 100 parties d'alcool,
6 ont été éthérifiées. Par conséquent, les 96,6 cen-
mes d'un équivalent d'acide ont été neutralisés. Mais nous avons opéré sur 5 équivalents, c'est-à-dire sur 500 parties d'acide; si nous voulons connaître la quantité centésimale de l'acide total qui a été neutralisé, il faudra diviser le nombre ci-dessus par 5. On a donc

$$\frac{96,6}{5} = 19,3.$$

De même, la limite correspondante à 2.24 équivalents devra être divisée par 2.24, etc. C'est précisément le calcul inverse que nous avons fait lorsque nous avons voulu calculer au moyen de nos expériences les nombres du tableau ci-dessus.

En tenant compte de cette remarque, on comprendra de suite pourquoi les expériences n'ont pas été poussées au delà de 5 équivalents. C'est parce que leur précision diminue, à mesure que le nombre d'équivalents d'acide augmente. Si l'on opère sur 5 équivalents, par exemple, 4 demeurent libres d'une manière nécessaire : les variations portent seulement sur le 5e. Les erreurs d'expérience, qui sont proportionnelles à l'acide total, exercent donc, dans cette circonstance, une influence cinq fois aussi considérable que dans le système où l'on opère à équivalents égaux. Rien de semblable ne s'est présenté lorsque nous avons opéré en présence d'un excès d'alcool.

Venons maintenant aux conclusions que l'on peut tirer du tableau précédent.

On voit d'abord que la proportion d'éther s'accroît rapidement avec le nombre d'équivalents d'acide mis en pré-

sence de l'alcool : n'oublions pas qu'un seul peut entrer en combinaison. L'accroissement est plus rapide pour un certain nombre d'équivalents d'acide en excès sur l'unique équivalent éthérifiable, qu'il ne l'était pour le même nombre d'équivalents d'alcool en excès sur l'unique équivalent éthérifiable dans les expériences de la page 274. En effet 2 équivalents d'acide réagissant sur 1 équivalent d'alcool en éthérifient.............................. 85,8
tandis que 2 équivalents d'alcool réagissant sur 1 équivalent d'acide en éthérifient seulement.... 82,8
5 équivalents d'acide éthérifient................ 96,6
tandis que 5 équivalents d'alcool éthérifient...... 91,5

Ces faits montrent que l'influence de l'acide sur l'éthérification est un peu plus marquée que celle de l'alcool, résultat conforme à l'influence exercée par ces deux composants sur l'accélération de la combinaison (*voir* deuxième partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 98).

Voici une autre remarque qui ne manque pas d'intérêt : la combinaison opérée à équivalents égaux est celle qui fournit le moins d'éther neutre, eu égard au poids total de ce corps qui serait possible dans les systèmes mis en expérience, si la totalité du corps le moins abondant se combinait avec le corps qui se trouve en excès.

Si l'on augmente la proportion d'alcool, la proportion d'acide éthérifié s'accroît. Si l'on augmente la proportion d'acide, la proportion d'alcool éthérifié s'accroît pareillement. Dans les deux cas, la limite, c'est-à-dire la proportion d'éther neutre comparée à la proportion maximum possible, va donc en augmentant. Ce résultat est facile à comprendre, puisque l'alcool ou l'acide en excès tendent à diminuer l'influence décomposante de l'eau et celle de l'éther neutre.

La combinaison tend ainsi rapidement vers une éthérification totale, sans cependant l'atteindre complétement,

même en présence d'un grand excès d'acide. Elle y tend d'ailleurs d'une manière continue et non par sauts brusques, circonstance qu'il est très-important de signaler au point de vue de la statique chimique.

On trouvera la courbe qui représente ces résultats *fig.* 3, *Pl. V*. Cette courbe a pour abscisses le nombre d'équivalents d'acide multiplié par 10, et pour ordonnées les limites correspondantes, c'est-à-dire la proportion centésimale d'alcool transformé en éther neutre. La courbe a été prolongée jusqu'à l'origine, à l'aide des données relatives aux cas où la proportion équivalente d'acide est inférieure à celle de l'alcool. Voici ces données.

TABLEAU XXXVIII. — *Systèmes éthylacétiques : 1 équivalent d'alcool + n équivalents d'acide.*

Nombre d'équiv. d'acide.	Limite.
$n = 1,0$	66,5
0,67	51,9
0,50	41,4
0,36	30,6
0,33	29,3
0,25	22,6
0,18	17,1
0,08	7,8
0,05	5,0

La courbe part de l'origine, ce qui représente l'absence totale de l'acide. Elle y est tangente à l'axe des ordonnées, parce que l'acide s'éthérifie pour ainsi dire complétement en présence d'un très-grand excès d'alcool. Elle s'élève rapidement, suivant une ligne presque droite, jusqu'à ce que l'abscisse soit égale à 5 ($\frac{1}{2}$ équivalent d'acide), ce qui exprime que la quantité d'éther neutre formée en présence d'un excès notable d'alcool est à peu près proportionnelle à la quantité d'acide. Jusqu'à ce que l'acide dépasse la moitié de l'équivalent de l'alcool, l'influence de l'eau et de l'éther neutre, pour arrêter la combinaison, s'exercent donc

proportionnellement au poids de ce même acide. Au delà, leur influence s'exerce d'une manière moins simple, ce qui se traduit par une concavité de la courbe de plus en plus accusée vers l'axe des abscisses.

A partir du moment où l'on opère sur des équivalents égaux, le phénomène change de nature, parce que sur plusieurs équivalents d'acide employés, un seul désormais peut entrer en réaction. Enfin la courbe devient asymptotique avec une parallèle à l'axe des abscisses, $y = 100$, ce qui exprime que la totalité de l'éther possible dans le système tend à prendre naissance. La courbe a donc, dans sa dernière partie, la forme générale d'une hyperbole. L'une de ses branches représente la combinaison en présence d'un excès d'acide, laquelle tend à être proportionnelle au poids de l'alcool; l'autre branche représente la combinaison en présence d'un excès d'alcool, laquelle tend à être proportionnelle au poids de l'acide.

La forme générale de la présente courbe, qui exprime l'influence de l'acide sur la formation des éthers, ainsi que les circonstances qu'elle représente, sont extrêmement analogues à la forme et aux circonstances de la courbe de la *fig.* 2, *Pl. V*, laquelle exprime l'influence de l'alcool sur cette même formation des éthers. Les valeurs des coordonnées correspondantes à une même abscisse sont très-peu différentes dans les deux courbes.

Il y a plus : la première portion de l'une des courbes, celle qui exprime la réaction de 1 équivalent d'alcool sur une proportion d'acide inférieure à 1 équivalent, se confond empiriquement avec la portion correspondante de l'autre courbe qui exprime la réaction de 1 équivalent d'acide sur une proportion d'alcool inférieure à 1 équivalent. En d'autres termes, une même loi approchée, un même arc de courbe exprime l'éthérification, soit en présence de *n* équivalents d'acide, soit de *n* équivalents d'alcool, toutes les fois que *n* est inférieur à l'unité. Toutes ces circon-

stances sont d'un haut intérêt au point de vue de la statique chimique, car elles expriment :

1° Que les effets des affinités mises en jeu dans la formation des éthers sont proportionnels à la masse chimique de l'acide, ou à la masse chimique de l'alcool, toutes les fois que la masse de la substance corrélative, alcool ou acide, a une prépondérance marquée;

2° Que l'influence d'une certaine masse chimique, soit d'acide, soit d'alcool, est à peu près la même, surtout quand elle agit en présence d'un excès du corps auquel elle doit se combiner.

Les résultats que nous venons d'exposer sont relatifs à la réaction de l'alcool ordinaire sur l'acide acétique; pour établir que leur signification est générale, il est nécessaire de présenter maintenant les expériences que nous avons faites sur d'autres acides et sur d'autres alcools.

TABLEAU XXXIX. — 1 *équivalent d'alcool ordinaire et plusieurs équivalents d'acide butyrique :* $C^4H^6O^2 + nC^8H^8O^4$.

Nombre d'équiv. d'acide.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 1$	28 h.	200°	70,2
1,5	28 h.	200°	83,8
2	28 h.	200°	87,2

Ces nombres sont très-voisins de ceux que fournissent les systèmes éthylacétiques, mais tous un peu plus considérables.

TABLEAU XL. — *Systèmes méthylacétiques :* $C^2H^4O^2 + nC^4H^4O^4$.

Nombre d'équiv. d'acide.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 1$	29 h.	200°	67,5
1,5	29 h.	200°	79,2
2	29 h.	200°	86,0

Ces nombres sont presque identiques à ceux des systèmes éthylacétiques.

TABLEAU XLI. — *Systèmes amylacétiques :* $C^{10}H^{12}O^2 + n\,C^4H^4O^4$.

Nombre d'équiv. d'acide.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 1$	43 h.	210°	68,2
2	38 h.	220°	87,0
3	38 h.	220°	90,0

Nombres un peu plus élevés que ceux des systèmes éthylacétiques.

TABLEAU XLII. — *Systèmes mentholacétiques :* $C^{20}H^{20}O^2 + n\,C^4H^4O^4$.

Nombre d'équiv. d'acide.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 1$	114 h.	150°	60,0
2,8	114 h.	150°	89,2

Ces divers tableaux font ressortir la grande analogie qui existe entre la marche de la combinaison des divers alcools monoatomiques avec plusieurs équivalents de divers acides monobasiques, quels que soient d'ailleurs ces alcools ou ces acides. Ils montrent que l'on peut appliquer sans erreur notable à un système quelconque de cette nature les limites obtenues avec un autre système du même ordre. En un mot, en réunissant les tableaux XXVII et XXXVII, ou plutôt les courbes des *fig.* 2 et 3 de la *Pl. V*, on peut prévoir, à 2 ou 3 centièmes près, la quantité d'éther neutre qui se produira dans un mélange quelconque formé en proportion connue, par un alcool anhydre et par un acide monohydraté. C'est là un résultat fort important pour les applications.

Voici des calculs qui conduisent à un résultat semblable.

Nous envisagerons d'abord la réaction d'un acide sur un excès d'alcool. On peut la calculer en s'appuyant sur une hypothèse très-simple et qui exprime uniquement l'influence des variations de la masse prépondérante sur la combinaison, en négligeant les variations des masses anta-

gonistes. Il suffit d'admettre que, *en présence d'un excès d'alcool, la quantité d'acide,* Z, *qui demeure libre est en raison inverse de la quantité totale de l'alcool,* X :

$$Z = \frac{K}{X}.$$

Soit Y la limite, c'est-à-dire la quantité d'acide éthérifié, laquelle est complémentaire de Z, on aura

$$Y = 1 - \frac{K}{X}.$$

Cette formule ne présente un sens applicable au phénomène chimique que pour les valeurs de $X \geqq 1$.

Pour déterminer K, il suffira de faire $X = 1$, valeur extrême qui répond à la réaction de l'acide et de l'alcool à équivalents égaux. On a donc en général

$$Y = 1 - \frac{0,335}{X}.$$

En passant aux coordonnées employées dans la *fig.* 2, cette relation devient

$$y = 100 - \frac{3,35}{x},$$

formule qui représente une hyperbole et qui répond à la marche générale de la courbe éthylacétique, depuis $x = 10$ jusqu'à l'asymptote $y = 100$. Seulement l'accroissement des coordonnées est un peu plus rapide d'après la formule que d'après l'expérience, comme il résulte de la liste suivante :

TABLEAU XXVII *bis.* — *Calcul de l'éthérification en présence d'un excès d'alcool.*

Nombre d'équivalents d'alcool mis en présence d'un équivalent d'acide.	Limite calculée.	Limite trouvée.
1	66,5	66,5
1,5	77,7	77,9
2	83,2	82,8

Nombre d'équivalents d'alcool mis en présence d'un équivalent d'acide.	Limite	
	calculée.	trouvée.
3	88,8	88,0
4	91,8	90,2
5,4	93,8	92,0
12	97,2	93,2
19	98,2	95,0

Examinons maintenant la réaction d'un équivalent d'alcool sur plusieurs équivalents d'acide. Nous supposerons de même que, *en présence d'un équivalent d'acide, la quantité d'alcool qui demeure libre est en raison inverse de la quantité totale de l'acide.* D'où l'on tire, par un raisonnement semblable à celui de la page 290,

$$Y = 1 - \frac{0,335}{X}.$$

C'est la même formule : seulement Y représente ici l'alcool éthérifié, et X l'acide total. Elle n'est vraie que pour $X \gtreqless 1$. Cette identité de formule signifie que notre hypothèse identifie l'influence d'un certain excès d'acide avec celle de l'excès équivalent d'alcool, ce qui est vrai approximativement, sans être absolument rigoureux. On peut comparer l'hypothèse à l'expérience dans le tableau suivant. On verra, en effet, que les valeurs déduites de la formule se trouvent toutes un peu plus faibles que les limites données par expérience, pour un certain excès d'acide, tandis qu'elles étaient un peu plus fortes, pour un excès d'alcool.

Tableau XXXVII *bis.* — *Calcul de l'éthérification en présence d'un excès d'acide.*

Nombre d'équivalents d'acide.	Limite	
	calculée.	trouvée.
1	66,5	66,5
1,5	77,7	81,9
2	83,2	85,8
2,25	85,0	87,6
5	93,3	96,6

A l'aide de la formule de la p. 290 et de celle de la p. 291, on peut calculer l'éthérification dans tout système formé uniquement d'acide et d'alcool, puisque l'une de ces formules se rapporte à la présence d'un excès d'acide et l'autre à la présence d'un excès d'alcool. Les résultats sont vrais à quelques centièmes près. On aurait pu adapter ces formules plus exactement à l'expérience en introduisant des coefficients arbitraires ; mais, pour pousser la précision plus loin, il ne suffirait pas d'employer des coefficients généraux relatifs à l'acide et à l'alcool, mais il faudrait faire intervenir la nature individuelle des corps mis en réaction. On a vu d'ailleurs que l'hypothèse fondamentale elle-même ne pouvait être regardée que comme approximative. C'est pourquoi on a cru devoir se borner à cette hypothèse générale, qui est en harmonie avec la nature des affinités mises en jeu dans la formation des éthers.

2. *Action d'un acide bibasique sur un alcool monoatomique.*

Nous avons opéré seulement avec l'acide succinique et l'alcool ordinaire. Rappelons d'ailleurs qu'il faut considérer ici 2 équivalents d'alcool pour 1 équivalent d'acide, et que la limite représente la proportion d'alcool entré en combinaison ou, ce qui est la même chose, la neutralisation éprouvée par *un seul équivalent d'acide*, quelle que soit la quantité excédante de cet acide. (*Voir* p. 283.)

TABLEAU XLIII. — *Systèmes éthylsucciniques :*
$2C^4H^6O^2 + n\,C^8H^6O^8$.

Nombre d'équiv. d'acide.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 1$	26 h.	200°	65,7
1,5	26 h.	200°	79,0
2	26 h.	200°	85,0
2,25	96 h.	120°-140°	90,0

Ces nombres s'écartent peu de ceux des systèmes éthylacétiques. Ils montrent que les acides polybasiques de la

chimie organique se comportent comme les acides monobasiques, au point de vue des limites de saturation, c'est-à-dire des quantités d'alcool auxquelles ils se combinent.

Le nombre obtenu avec 2 équivalents d'acide succinique, réagissant sur 2 équivalents d'alcool, est surtout remarquable, parce que le rapport de l'acide et de l'alcool est le même que dans l'acide éthylsuccinique. Cependant, nous n'avons observé aucune particularité exceptionnelle dans les limites : résultat d'autant plus intéressant, que 2 équivalents d'alcool, en présence de 2 équivalents d'acide succinique, fournissent une grande quantité d'acide éthylsuccinique. Au contraire, 1 équivalent d'acide succinique, en présence de 2 équivalents d'alcool, fournit une grande quantité d'éther neutre; en présence de 106 équivalents, il ne fournit pour ainsi dire que cet éther. Dans ce dernier cas, la réaction devient donc de plus en plus comparable à celle d'un acide monobasique sur un alcool, tandis que dans le premier cas, elle s'en écarte beaucoup par la nature du composé formé. Malgré ces différences, la limite est la même dans tous les cas pour les deux classes d'acides : la nature des produits de la réaction n'exerce pas d'influence bien sensible sur la limite de saturation.

3. *Action d'un acide monobasique sur un alcool polyatomique.*

Nous avons opéré avec la glycérine et les acides acétique et valérique. Voici les résultats.

Tableau XLIV. — 1 *glycérine* ($C^6H^8O^6$) *et plusieurs équivalents d'acide acétique*, $C^4H^4O^4$.

Nombre d'équival. d'acide.	Durée.	Température.	Limite rapportée A l'acide total.	 A un seul équival. d'acide.
1	24 h.	170°	68,7	68,7
2	86 h.	160°	56,3	112,6
3	24 h.	170°	45,4	136,2

TABLEAU XLV. — 1 *glycérine* ($C^6H^8O^6$) *et plusieurs équivalents d'acide valérique,* $C^{10}H^{10}O^4$.

1	42 h.	170°	71,4	71,4
3	42 h.	170°	44,9	134,7

Ces faits montrent que la glycérine, en présence de plusieurs équivalents d'acide, fonctionne tout autrement que l'alcool ordinaire. On voit en effet que la proportion d'acide combiné dépasse 1 équivalent, lorsque l'on emploie 2 et 3 équivalents d'acide : résultat facile à concevoir si l'on se rappelle que 1 équivalent de glycérine peut saturer jusqu'à 3 équivalents d'acide, en raison de son caractère d'alcool triatomique. En faisant agir une proportion d'acide plus forte encore, on finirait sans doute par dépasser 2 équivalents d'acide saturé et par se rapprocher de plus en plus de 3 équivalents, c'est-à-dire de la neutralisation parfaite de la glycérine. Tous ces faits pouvaient être prévus. Peut-être même pourrait-on calculer à priori les limites ci-dessus, en partant de cette notion que le glycéride monacétique, correspondant à l'éther acétique, peut jouer le rôle d'un alcool à l'égard de l'acide demeuré libre au moment de sa formation : d'où résulte la production d'une certaine quantité de glycéride diacétique. Ce dernier lui-même joue encore le rôle d'alcool à l'égard de l'acide et peut fournir une certaine proportion de glycéride triacétique. Mais un semblable calcul, pour être vérifié, demanderait des déterminations plus nombreuses que celles du tableau ci-dessus.

On trouvera, *fig.* 3, *Pl. V*, la courbe représentative des limites relatives aux combinaisons acétoglycériques.

On a pris pour abscisses les proportions d'acide total multipliées pour 10, et pour ordonnées les proportions d'acide neutralisé au moment de l'équibre, ces proportions étant rapportées à un seul équivalent. La courbe a été prolongée vers l'origine, à l'aide des expériences faites en présence d'un excès de glycérine.

Cette courbe part de l'origine, qui correspond au moment où il n'y a point d'acide et, partant, point de combinaison. Elle y est tangente à l'axe des ordonnées, puisqu'une trace d'acide, en présence d'un excès de glycérine, tend à s'éthérifier en totalité. Au delà, la courbe s'élève suivant une ligne presque droite, jusqu'au moment où l'on emploie 1 équivalent d'acide; ce qui exprime que la proportion d'acide neutralisé, en présence d'un excès de glycérine, est sensiblement proportionnelle au poids de l'acide. Plus loin, la courbe commence à s'infléchir vers l'axe des abscisses, sans que sa courbure soit cependant devenue bien considérable au point qui représente le terme de nos expériences. Prolongée au delà, la courbe s'infléchirait de plus en plus et devrait tendre vers une asymptote parallèle à l'axe des abscisses, $y = 300$, ce qui est une conséquence nécessaire du caractère triatomique de la glycérine. La forme générale de la fin de la courbe sera donc analogue à celle d'une hyperbole, conformément à ce qui a été dit sur la forme de la courbe qui représente l'éthérification de l'alcool ordinaire. Les premières parties des deux courbes, qui répondent à l'influence d'un excès d'alcool, sont extrêmement voisines, comme on peut le voir par la *fig.* 5. Mais les dernières parties, qui répondent à l'influence d'un excès d'acide, sont bien différentes; car la courbe de l'alcool monoatomique tend vers $y = 100$, tandis que celle de l'alcool triatomique tend vers $y = 300$. Dans un cas comme dans l'autre, on observe au début, et probablement à la fin des courbes, une proportionnalité approchée entre la masse de la combinaison formée et la masse du composant, acide ou alcool, qui est le moins abondant.

§ V. — Action d'un équivalent d'acide sur un équivalent d'alcool en présence d'un excès d'éther neutre.

Avant d'entrer dans le détail des expériences, il est essentiel de faire observer que l'influence d'un excès d'é-

montre que l'influence de l'éther neutre dépend de sa masse chimique, c'est-à-dire de sa proportion équivalente et non de sa nature individuelle ou de son poids absolu.

Les expériences relatives aux systèmes éthylacétiques ont été représentées graphiquement par une courbe (*fig.* 4, *Pl. V*). La proportion d'éther acétique multipliée par 10 est prise pour abscisse; la limite, c'est-à-dire la quantité de l'acide primitif qui entre en combinaison, représente l'ordonnée. La courbe n'embrasse qu'un espace assez restreint. On peut en tirer diverses conséquences qui ne manquent pas d'intérêt. Si nous la comparons à la courbe de la *fig.* 5, qui exprime l'influence de l'eau sur la combinaison de 1 équivalent d'acide avec 1 équivalent d'alcool, on reconnaît que l'influence d'un certain nombre d'équivalents d'éther neutre, pour diminuer l'éthérification, est à peu près du même ordre que celle du même nombre de doubles équivalents d'eau (H^2O^2). Pour 1 $\frac{1}{2}$, 1, et $\frac{1}{4}$ équivalent, soit d'eau (H^2O^2), soit d'éther acétique, les limites diffèrent peu.

Si l'on admet que les deux influences continuent à s'exercer dans le même sens général, soit en présence d'un grand excès d'éther neutre, soit en présence d'un grand excès d'eau, ce qui est très-vraisemblable, on arrive à cette conclusion, que l'acide et l'alcool, à équivalents égaux, mis en présence d'un excès de l'éther neutre qui doit résulter de leur réaction, doivent tendre à s'unir de moins en moins. Réciproquement, mettons une très-petite quantité d'eau en présence d'un éther neutre, cette eau devra entrer en réaction proportionnellement à son poids et décomposer une quantité presque équivalente d'éther neutre.

C'est ce que l'expérience confirme, soit avec l'éther acétique, soit avec l'éther oxalique. Dans le premier éther, on a dissous 1 $\frac{1}{2}$ centième de son poids d'eau : à la température ordinaire, la réaction est tellement lente, qu'au bout de plusieurs mois l'éther n'avait acquis qu'une acidité extrê-

mement faible. Au contraire, en le chauffant à 180°, pendant une centaine d'heures, on a obtenu une proportion d'acide pour ainsi dire équivalente à l'eau employée.

L'éther oxalique est d'une décomposition plus facile. Il ne se prête pas à des dosages très-précis, étant trop aisément décomposé par les alcalis; mais chacun sait que la présence des moindres traces d'eau, et même de l'humidité atmosphérique, suffit pour le décomposer et y faire apparaître des cristaux d'acide oxalique. La formation de ces cristaux est d'ailleurs accélérée par leur insolubilité dans l'éther excédant.

Ces faits permettent d'établir la forme générale de la courbe d'une manière plus complète. En effet, d'une part, x diminuant indéfiniment, y, c'est-à-dire la limite, tend vers 66,5; d'autre part, puisqu'une masse d'éther neutre considérable, mise en présence d'une quantité d'eau très-faible, tend à faire entrer en réaction la totalité de cette eau; il en résulte que cette eau décompose en acide et alcool une quantité presque équivalente d'éther neutre. En d'autres termes, en présence d'un grand excès d'éther neutre, l'acide et l'alcool n'ont pour ainsi dire aucune tendance à se combiner. La courbe tend donc asymptotiquement vers l'axe des x, qui répond à l'absence complète de combinaison.

Le fait le plus saillant ici, c'est la proportionnalité entre la masse chimique de l'eau et celle de l'éther neutre dont elle détermine la décomposition, en présence d'un grand excès du même éther. Ici, comme dans tous les phénomènes d'éthérification, les états d'équilibre tendent à être proportionnels à la plus petite des masses chimiques qui sont mises en présence.

§ VI. — Action d'un équivalent d'acide sur un équivalent d'alcool en présence de l'eau, et décomposition des éthers par l'eau.

Ce sont là deux phénomènes réciproques, comme il résulte de l'équivalence des deux systèmes :

$$1 \text{ acide} + 1 \text{ alcool} = 1 \text{ éther} + 2\,HO.$$

Un grand nombre des résultats qui suivent ont été obtenus à la fois par les deux réactions réciproques, ce qui en augmente la certitude.

TABLEAU XLVIII.

{ 1 équiv. acide benzoïque + 1 équiv. alcool + 2 $H^2 O^2$.
{ 1 équiv. éther benzoïque + $(n+1)$ $H^2 O^2$.

Nombre de doubles équiv. d'eau.	Durée.	Température.	Limite. (Prop. d'ac. éthérifié.)
$n = 0$	20 h.	200°	66,5
0,5	24 h.	200°	61,4
1,0	24 h.	Id.	54,7
1,5	24 h.	Id.	48,6
2	24 h.	Id.	45,8
4	24 h.	Id.	34,1
6,5	24 h.	Id.	28,4
11,5	24 h.	Id.	19,8

A l'aspect de ce tableau, on voit immédiatement que la décomposition de l'éther benzoïque par l'eau n'est pas complète, même en présence d'un grand excès de cette substance. Dans tous les cas s'établit un équilibre qui dépend des proportions relatives des corps mis en présence.

Le tableau donne encore lieu à une autre remarque, qui n'est pas sans importance; elle est relative à la continuité du phénomène. Au début de nos expériences, nous nous proposions de chercher si la décomposition d'un éther par l'eau varie d'une manière continue, à mesure que le nombre relatif d'équivalents d'eau augmente, ou bien si cette décomposition varie d'une manière discontinue et par sauts brusques. Le dernier résultat, envisagé à priori, n'était pas sans quelque probabilité, en raison de l'analogie qui existe entre les effets d'équilibre étudiés par nous et les expériences de M. Bunsen sur la combustion incomplète des mélanges gazeux. Mais le partage de l'oxygène entre deux gaz combustibles et le partage d'un acide entre l'alcool et l'eau s'accomplissent suivant des lois bien diffé-

rentes. En effet le premier phénomène s'opère par sauts brusques, les proportions relatives des deux produits de la réaction changeant d'une manière discontinue. Au contraire, la décomposition d'un éther par l'eau s'opère peu à peu, les proportions relatives d'éther neutre non décomposé, d'une part, d'alcool et d'acide mis en liberté, d'autre part, variant d'une manière continue, à mesure que le nombre d'équivalents d'eau augmente. Le phénomène est représenté, comme on le montrera tout à l'heure, par une courbe de forme hyperbolique, c'est-à-dire que la décomposition tend à devenir totale, sans pouvoir cependant être accomplie d'une manière absolue, quelle que soit la proportion d'eau employée dans les expériences.

Les tableaux qui vont suivre confirment cette conclusion : ils montrent en même temps que la décomposition des éthers par l'eau s'opère suivant des proportions équivalentes à peu près constantes, quels que soient les acides et les alcools employés. C'est la même relation générale que nous avons déjà signalée à tant de reprises.

I. — Acide acétique, $C^4H^4O^4$, et divers alcools.

Tableau XLIX. — *1 équiv. acide acétique + 1 équiv. alcool + n* H^2O^2.

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n=0$	42 h.	170°	66,5
0,55	114 h.	150°	61,4
1	24 h.	200°	55,9
2	24 h.	200°	45,2
3	69 h.	160°	40,7
23	93 h.	180°	11,6
49	69 h.	160°-180°	8,0

Ces nombres montrent que la réaction d'un acide sur un alcool, à équivalents égaux, diminue à mesure que l'eau augmente, sans cependant devenir nulle, même en présence d'une grande quantité d'eau. On peut en conclure réci-

proquement que la décomposition d'un éther par l'eau augmente avec la quantité d'eau, mais sans jamais devenir totale. Cet accroissement a lieu suivant une progression assez lente, et beaucoup moins rapide que si la masse de l'éther décomposée était proportionnelle à la masse de l'eau qui en détermine la décomposition. La progression est également plus lente que si la quantité d'éther formé était en raison inverse de la masse de l'eau mise en présence. Dans tous les cas, la quantité d'éther formé, si l'on envisage la première réaction, c'est-à-dire celle de l'acide sur l'alcool, ou la quantité d'éther décomposé, si l'on envisage la deuxième réaction, c'est-à-dire celle de l'eau sur l'éther neutre, varie d'une manière continue et sans sauts brusques. On peut donc représenter les nombres ci-dessus par une courbe (voir *fig.* 5, *Pl. V*). On a pris pour abscisses le nombre de doubles équivalents d'eau, H^2O^2, mis en présence de l'acide et de l'alcool, et pour ordonnées les limites, c'est-à-dire les quantités d'acide éthérifié.

La courbe exprime à la fois la formation d'un éther en présence de l'eau, et la décomposition d'un éther par l'eau. Si l'on veut lui donner cette dernière signification, l'abscisse sera nécessairement égale au nombre d'équivalents d'eau *augmenté d'une unité*, et la courbe devra être prolongée à l'aide des valeurs négatives de x jusqu'à $x = -1$, valeur pour laquelle elle rencontrera l'ordonnée $y = 100$: ce qui exprime que la décomposition d'un éther est nulle en l'absence totale de l'eau. Les expériences qui répondraient à cette partie de la courbe sont celles du tableau XLVI, p. 296 (*Influence d'un excès d'éther acétique*); mais il faudrait les calculer autrement que dans le tableau, en supposant que l'acide et l'alcool sont entièrement combinés sous forme d'éther neutre et d'eau, et en prenant pour unité la totalité de l'éther neutre qui existerait dans le système, d'après cette manière de voir.

La courbe présente la forme générale d'une hyperbole

dont la convexité serait tournée vers les axes coordonnés. Elle coupe l'axe des y au point $x = 66,5$. A ce moment, la proportion d'eau additionnelle sur un système formé d'acide et d'alcool est nulle. Au delà, la courbe représente seulement la décomposition d'un éther par une proportion d'eau inférieure à H^2O^2 : elle continue à s'élever et rencontre l'ordonnée $y = 100$ au point $x = -1$. Dans cette portion de sa marche, la courbe se confond pour ainsi dire avec une ligne droite, ce qui exprime que les quantités d'éther décomposé tendent à être proportionnelles à la masse de l'eau réagissante, tant que cette masse demeure suffisamment petite. Si nous envisageons la marche de la courbe dans ses autres parties, nous reconnaissons que sa tangente a une valeur de 45° au moment où la proportion d'eau, $x = 15$ environ, ce qui signifie qu'à ce moment l'influence de l'eau et celle de l'éther neutre sur la combinaison, qu'elles tendent toutes deux à entraver, se balancent sensiblement. Au delà, la courbe tend asymptotiquement vers l'axe des abscisses : ce dernier fait résulte de la forme générale de la courbe, et surtout de cette considération que la proportion d'éther formé diminue indéfiniment, à mesure que la quantité d'eau augmente. La dernière branche exprime également la décomposition d'un éther neutre par une quantité d'eau croissante. Sous cette dernière forme, on voit que la quantité d'eau qui disparaît tend à devenir proportionnelle à la masse de l'éther mis en réaction. C'est donc la masse chimique de l'éther, la plus petite des deux, qui règle la réaction, lorsqu'on opère en présence d'une quantité d'eau considérable; tandis que, dans la première branche de la courbe, en présence d'un excès d'éther neutre, c'était la masse chimique de l'eau qui déterminait la réaction. Dans un cas comme dans l'autre, l'influence prépondérante est celle du corps le moins abondant parmi les deux composants corrélatifs : eau et éther neutre.

Passons maintenant à d'autres alcools et à d'autres acides.

TABLEAU L. — 1 *équiv. d'acide acétique* + 1 *équiv. d'alcool méthylique* + $n\,H^2O^2$.

$n = 0$	29 h.	200°	67,5
1	29 h.	200°	57,4
2	29 h.	200°	49,7

TABLEAU LI. — 1 *équiv. d'acide acétique* + 1 *équiv. d'alcool amylique* + $n\,H^2O^2$.

$n = 0$	43 h.	210°	68,2
1	38 h.	220°	60,0
2	38 h.	220°	49,4
3	38 h.	220°	45,0

TABLEAU LII. — 1 *équiv. d'acide acétique* + 1 *équiv. d'alcool cholestérique* + $n\,H^2O^2$.

$n = 0$	43 h.	210°	61,3
1	43 h.	210°	50,0

II. — ACIDE BUTYRIQUE, $C^8H^8O^4$, ET DIVERS ALCOOLS.

TABLEAU LIII. — 1 *équiv. d'acide butyrique* + 1 *équiv. d'alcool ordinaire* + $n\,H^2O^2$.

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
0	28 h.	200°	70,2
1	28 h.	200°	57,3

TABLEAU LIV. — 1 *équiv. d'acide butyrique* + 1 *équiv. d'alcool amylique* + $n\,H^2O^2$.

0	42 h.	170°	70,7
1	38 h.	220°	56,4

III. — ACIDE VALÉRIQUE, $C^{10}H^{10}O^4$, ET DIVERS ALCOOLS.

TABLEAU LV. — 1 *équiv. d'acide valérique* + 1 *équiv. d'alcool ordinaire* + $n\,H^2O^2$.

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
0	43 h.	210°	65,8
1	38 h.	220°	56,9
2	38 h.	220°	48,5
3	38 h.	220°	44,0

TABLEAU LVI. — 1 *équiv. d'acide valérique* + 1 *équiv. d'alcool amylique* + $n H^2O^2$.

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
0	30 h.	210°	69,7
1	38 h.	220°	60,5
2	38 h.	220°	55,3
3	38 h.	220°	52,4

Les nombres des systèmes amylvalériques sont les plus forts de tous ; probablement la séparation de l'eau par insolubilité commence à exercer ici une influence notable.

Voici enfin un acide bibasique, l'acide succinique, $C^8H^6O^8$. On a dit ailleurs que 1 équivalent de cet acide doit être assimilé à 2 équivalents d'acide monobasique : par conséquent nous compterons l'eau par équivalents quadruples, $2H^2O^2$, au lieu de H^2O^2.

TABLEAU LVII. — 1 *équivalent d'acide succinique* + 2 *équiv. d'alcool* + $2nH^2O^2$.

Nombre de quadruples équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 0$	26 h.	200°	65,7
1	26 h.	200°	52,0
2	26 h.	200°	43,3

Ces nombres ne s'écartent guère de ceux du tableau XLIX ; on peut remarquer cependant qu'ils sont les plus faibles parmi tous ceux qui figurent dans les tableaux précédents.

En résumé, les expériences consignées dans les tableaux ci-dessus prouvent que la réaction des divers acides sur les divers alcools, en présence de l'eau, obéit sensiblement à une même loi générale qui est la suivante : les proportions d'éther formées dépendent essentiellement du nombre d'équivalents d'eau, et non de la nature spécifique des acides et des alcools.

§ VII. — Diverses proportions d'acide, d'alcool et d'eau.

Les systèmes que nous avons examinés jusqu'à présent ne sont pas les seuls qui se présentent à l'observateur. Pour pouvoir rendre compte de tous les faits, il est nécessaire d'aborder un cas plus général, celui dans lequel les proportions d'acide, d'eau, d'alcool et d'éther neutre sont quelconques. Les expériences que nous allons exposer, si elles n'embrassent pas absolument tous les cas, comprennent cependant la plupart de ceux qui peuvent s'offrir dans la pratique. En même temps qu'elles conduisent à des rapprochements nouveaux, elles achèvent de généraliser les relations d'équivalents qui résultent des faits développés jusqu'ici.

Nous rangerons nos observations sous trois catégories distinctes :

1° Le rapport entre l'acide et l'alcool étant constant, nous ferons varier la proportion d'eau.

2° Le rapport entre l'alcool et l'eau étant constant, nous ferons varier la proportion d'acide.

3° Le rapport entre l'acide et l'eau étant constant, nous ferons varier la proportion d'alcool.

Quant aux systèmes renfermant un excès d'éther neutre, nous n'avons pas traité d'autre cas que celui du § V. Ces systèmes n'offrent qu'un intérêt limité, car ils ne se présentent presque jamais dans les applications.

1° LE RAPPORT ENTRE L'ACIDE ET L'ALCOOL EST CONSTANT, L'EAU VARIE (INFLUENCE DE L'EAU).

Ce cas en comprend deux autres : celui où l'alcool domine, et celui où l'acide est excédant.

A. *Systèmes où l'alcool domine.*

La limite écrite dans les tableaux qui vont suivre exprime la proportion d'acide éthérifié.

Tableau LVIII. { 1 *acide* + 2 *alcool* + *n* H^2O^2.
1 *éther* + 1 *alcool* + (*n* + 1) H^2O^2. }

I. — *Systèmes éthylbenzoïques.*

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 0$	24 h.	200°	83,1
1	24 h.	200°	74,6
2	24 h.	200°	63,2

II. — *Systèmes éthylacétiques.*

$n = 0$	24 h.	200°	82,8
46	157 h.	160-180°	11,7
98	69 h.	160-180°	7,3

Ces résultats montrent que la réaction d'un acide sur 2 équivalents d'alcool diminue d'une manière continue, à mesure que l'eau augmente, sans cependant devenir nulle, même en présence d'une grande quantité d'eau. La conclusion réciproque s'applique à la décomposition d'un éther neutre par l'eau, en présence de 1 équivalent d'alcool. On a exprimé ces faits par la seconde courbe de la *fig.* 5, *Pl. V.*

La forme générale de cette courbe est précisément la même que celle de la courbe obtenue en étudiant la réaction de 1 équivalent d'acide sur 1 seul équivalent d'alcool en présence de l'eau; seulement les ordonnées correspondantes à une même abscisse sont plus grandes dans la courbe que nous examinons maintenant : ce qui exprime que la présence d'un excès d'alcool augmente la quantité d'éther formé par la réaction d'un acide sur un alcool, ou, ce qui revient au même, diminue la quantité d'éther décomposé par l'eau. Cette courbe présente la forme générale d'une hyperbole; elle donne lieu précisément aux mêmes remarques que la précédente. Ainsi, elle atteindrait l'ordonnée $y = 100$ au point $x = -1$ (proportion d'eau nulle, décomposition nulle). La branche qui aboutit à ce point tend

H:O

L

6

4

77

52

88

80

73

valent d'acide sur 1 ou 2 équivalents d'alcool. Mais les quantités d'éther formé sont sensiblement plus grandes. Les résultats sont représentés par la troisième courbe de la *fig.* 5, *Pl. V.*

La discussion de cette courbe s'appuie précisément sur les mêmes considérations que celle de la seconde et de la première courbe de la même figure.

Dans les systèmes ci-dessus, on remarquera que les divers acides et alcools donnent lieu sensiblement aux mêmes limites, pourvu que les rapports équivalents soient les mêmes. C'est toujours la loi fondamentale qui préside à l'éthérification.

TABLEAU LX. $\left\{ \begin{array}{l} 1 \textit{ acide} + 4 \textit{ alcool} + n H^2O^2. \\ 1 \textit{ éther} + 3 \textit{ alcool} + (n+1) H^2O^2. \end{array} \right.$

I. — *Systèmes éthylbenzoïques.*

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 0$	24 h.	200°	88,3
2	24 h.	200°	75,0

II. — *Systèmes éthylacétiques.*

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 0$	24 h.	200°	90,2
196	69 h.	160-180°	7,5

Mêmes remarques que pour la réaction en présence de 2 et 3 équivalents d'alcool; sauf que la quantité d'éther formé est plus grande.

TABLEAU LXI. — $1 \textit{ acide} + 5,5 \textit{ alcool} + n H^2O^2$.

I. — *Acide acétique* + 5,5 *alcool ordinaire* + n H^2O^2.

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 0$	114 h.	160-180°	92,0
14	69 h.	160-180°	49,6
42	69 h.	160-180°	24,0
126	157 h.	160-180°	12,7

Mêmes remarques que pour la réaction de 1 équivalent d'acide sur 1, 2, 3, 4 équivalents d'alcool, en présence de l'eau, sauf que la quantité d'éther devient de plus en plus grande, à mesure que la proportion d'alcool augmente.

II. — *Acide acétique* + 5,5 *équiv. glycérine* + nH^2O^2.

$n = 113$	96 h.	130°	12,3

III. — *Acide succinique (bibasique)* + (5 × 2) *alcool* + $2nH^2O^2$.

$n = 116$	96 h.	130°	12,5

IV. — *Acide succinique* + (5,5 × 2) *glycérine* + $2nH^2O^2$.

$n = 113$	96 h.	130°	12,1

V. — *Acide tartrique (bibasique)* + (5,2 × 2) *alcool* + $2nH^2O^2$.

$n = 123$	96 h.	130°	11,7

Voir la dernière courbe de la *fig.* 5, *Pl. V*, laquelle donne lieu à la même discussion que les courbes précédentes.

La presque identité des limites relatives aux systèmes équivalents formés par divers acides et divers alcools, établie par le tableau précédent, prouve que la loi générale se vérifie en présence d'un excès d'alcool et d'un excès d'eau simultanés.

TABLEAU LXII. — 1 *acide* + 15 *alcool* + $n\,H^2O^2$.

I. — *Acide acétique et alcool.*

Nombre de doubles équivalents d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n = 0$	(Par interpolation.)		94,0
4,5	28 h.	160°	85,2
400 (1)	157 h.	160°	12,0

II. — *Acide tartrique* + (2 × 15) $C^4H^6O^2$ + $2nH^2O^2$.

$n = 345$	96 h.	130°	12,9

(1) Cette expérience a été faite avec 17,4 équivalents d'alcool, au lieu de 15, ce qui d'ailleurs ne change pas sensiblement le résultat.

Tous ces faits concourent à prouver que :

1° Plus un système renferme d'eau, toutes choses égales d'ailleurs, moins il s'y forme d'éther neutre;

2° Plus un système renferme d'alcool, toutes choses égales d'ailleurs, plus il s'y forme d'éther neutre;

3° La réaction des divers acides sur les divers alcools s'exerce encore suivant une même loi d'équivalents, lorsque l'acide se trouve en présence d'un grand excès d'eau et d'alcool.

B. — *Systèmes où l'acide domine.*

La limite exprime la proportion d'alcool éthérifié.

TABLEAU LXIII. — 1 *alcool* + 1,3 *acide* + $n H^2O^2$.

Systèmes éthylacétiques.

Nombre de doubles équiv. d'eau.	Durée.	Température.	Limite.
$n=0$	(Calculé.)		76
$n=7,6$	69 h.	160°-180°	27,7
$n=49$	69 h.	160°-180°	10,1

Ces résultats peuvent être exprimés par la seconde courbe de la *fig.* 7, *Pl. V*, dont la marche est sensiblement la même que celle de la première courbe, relative à 1 acide + 1 alcool. Mais les coordonnées correspondantes aux mêmes abscisses dans la deuxième courbe ont des valeurs un peu plus fortes que dans la première, en raison de l'excès d'acide : les différences entre les limites (76 et 66) sont aussi grandes que possible en l'absence de l'eau. En présence de 49 doubles équivalents d'eau, la différence des limites (10 et 8) est réduite à 2 centièmes. Quand l'eau augmente indéfiniment, les deux courbes tendent nécessairement vers une même asymptote, à savoir l'axe des x, qui représente l'absence de combinaison.

TABLEAU LXIV. — 1 *alcool* + 1,5 *acide* + *n* H^2O^2.

Systèmes éthylacétiques.

n = 0	24 h.	200°	81,9
0,65	114 h.	150°	69,2
0,85(1)	54 h.	180°	67,6
2,55	69 h.	160°-180°	49,8
49	69 h.	160°-180°	12,1

La marche générale de cette série se confond pour ainsi dire avec celle de la série précédente, comme on peut s'en assurer en traçant la courbe correspondante (*fig.* 7, *Pl. V*). La différence des limites, égale à 6 unités au début (82 et 76), est réduite à 2 en présence de 49 équivalents d'eau (12 et 10).

TABLEAU LXV. — 1 *alcool* + 2 *acide* + *n* H^2O^2.

I. — *Systèmes éthylacétiques.*

n = 0	24 h.	200°	85,8
0,8	48 h.	160°	75,0
7,6	69 h.	160°-180°	37,8
49,0	Calculé.		16,0

II. — *Systèmes éthylbenzoïques.*

n = 1	24 h.	200°	75,0
2	24 h.	200°	65,4.

Les deux séries de systèmes donnent des limites presque identiques, pour un même rapport équivalent entre l'acide et l'alcool. Ces limites sont exprimées par la dernière courbe de la *fig.* 7, *Pl. V*, courbe très-analogue aux précédentes, mais dont les ordonnées, un peu plus fortes pour les mêmes abscisses, indiquent l'influence de l'acide pour élever la limite d'éthérification.

Cette influence est encore mieux accusée dans le tableau suivant :

(1) Dans cette expérience, la proportion entre l'alcool et l'acide était seulement 1:1,4.

TABLEAU LXVI. — 1 *alcool* + 3 *acide* + $n\,H^2O^2$.

I. — *Systèmes éthylbenzoïques.*

$n = 0$	»	»	90
2	24 h.	200°	77,2

II. — *Systèmes éthylacétiques.*

$n = 49$	69 h.	160°-180°	24,2

Ces faits prouvent que la proportion d'éther diminue avec la proportion d'eau, mais qu'elle augmente avec la proportion d'acide.

Si l'on compare les systèmes qui renferment un excès d'acide, avec ceux qui renferment un excès d'alcool, on peut reconnaître :

1° Que les premiers donnent constamment des limites un peu supérieures aux seconds, c'est-à-dire que la proportion d'éther formé est plus grande en présence d'un certain nombre d'équivalents d'acide qu'en présence du même nombre d'équivalents d'alcool. Cette remarque a déjà été faite plus haut pour les systèmes qui ne renferment pas d'eau : elle se vérifie également en présence de l'eau. Voici quelques exemples à l'appui :

	Limites.
1 éq. acide + 2 alcool + $2H^2O^2$...	63,2
1 éq. alcool + 2 acide + $2H^2O^2$...	65,4
1 éq. acide + 2 alcool + $46H^2O^2$...	11,7
1 éq. alcool + 2 acide + $46H^2O^2$...	16,5

---

1 éq. acide + 3 alcool + $2H^2O^2$...	72,7
1 éq. alcool + 3 acide + $2H^2O^2$...	77,2
1 éq. acide + 3 alcool + $49H^2O^2$...	16,0
1 éq. alcool + 3 acide + $49H^2O^2$...	24,2

Ces nombres montrent que l'influence de l'acide sur l'éthérification est plus marquée que celle de l'alcool; elle

s'accuse davantage, à mesure que la proportion d'eau augmente.

Au contraire, en présence d'une quantité d'eau faible ou nulle, les différences entre les limites relatives à un excès d'acide et les limites relatives à l'excès équivalent d'alcool demeurent assez faibles : dans ce cas, l'influence d'un même excès d'équivalents, soit d'acide, soit d'alcool, n'apporte qu'une différence de 3 ou 4 centièmes au plus dans la combinaison.

La marche des courbes qui expriment l'influence de l'excès d'acide, est d'ailleurs très-analogue à celle des courbes qui expriment l'influence de l'excès d'alcool. Les unes et les autres ressemblent à des hyperboles. Toutes tendent, d'une part, vers une asymptote représentée par l'axe des x, ce qui répond à l'absence de combinaison, et, d'autre part, elles finissent par devenir tangentes à une parallèle à l'axe des y, $x = -1$, ce qui répond à la conservation complète de l'éther neutre, l'eau nécessaire pour le décomposer n'existant pas dans le système.

2° Si l'on fait réagir un certain nombre d'équivalents d'eau sur un éther neutre, la décomposition est la plus grande possible, lorsqu'il n'y a ni excès d'acide, ni excès d'alcool. Un excès de l'un des deux corps agit donc, soit pour assurer la stabilité de la combinaison, si elle est déjà formée, soit pour en augmenter la proportion, si elle est en voie de formation. Ceci a à peine besoin d'explication.

L'action d'un excès d'eau ou d'éther acétique est inverse de celle qui vient d'être signalée, c'est-à-dire que ces deux corps agissent soit pour déterminer la décomposition de l'éther déjà formé, soit pour en diminuer la formation.

3° On a vu dans les paragraphes précédents qu'une trace d'alcool, en présence d'une grande quantité d'acide, ou une trace d'acide, en présence d'une grande quantité d'alcool, se transforme pour ainsi dire entièrement en éther neutre. Réciproquement, une trace d'éther neutre, en présence

d'une grande quantité d'eau, se décompose à peu près complétement ; et une trace d'eau, en présence d'un grand excès d'éther neutre, décompose en acide et alcool une quantité de cet éther, presque équivalente au poids de l'eau. Ce sont là des phénomènes corrélatifs, et la forme des courbes en est la traduction fidèle

---

Jusqu'ici nous avons envisagé des systèmes dans lesquels le rapport était maintenu constant entre l'acide et l'alcool, c'est-à-dire entre deux composants qui agissent dans le même sens ; maintenant nous allons examiner les systèmes dans lesquels le rapport est maintenu constant entre les composants antagonistes : acide et eau, ou bien alcool et eau.

2° LE RAPPORT ENTRE L'ACIDE ET L'EAU EST CONSTANT, L'ALCOOL VARIE (INFLUENCE DE L'ALCOOL).

TABLEAU LXVII. — 1 *acide* + 1 (H^2O^2) + *n alcool*.

Systèmes éthylbenzoïques.

Nombre d'équiv. d'alcool.	Limite. (Acide neutralisé.)
$n = 0$	0
0,5	32,7
1	54,7
2	74,6
3	80,8

TABLEAU LXVIII. — 1 *acide* + 2 H^2O^2 + *n alcool*.

Systèmes éthylbenzoïques.

$n = 0$	0
1	45,8
2	63,2
2,2	65,9
2,6	69,2
2,7	70,9
2,8	72,1
3,0	73,1
4,0	75,0

D'après ces nombres, la proportion d'alcool excédant tend à accroître la proportion de l'éther formé et à annuler l'influence antagoniste de l'eau.

La seconde série renferme des expériences qui établissent clairement que la limite varie d'une manière continue et non par sauts brusques, lorsque le nombre d'équivalents d'alcool s'accroît par degrés extrêmement rapprochés.

Pour discuter complétement ces résultats, il est nécessaire de les représenter graphiquement. Dans les courbes de la *fig.* 6, *Pl. V*, on a pris pour abscisses le nombre d'équivalents d'alcool multiplié par 10, et pour ordonnées les limites, c'est-à-dire les proportions d'acide éthérifié. Les courbes partent de l'origine, c'est-à-dire du moment où l'alcool, et par conséquent l'éther, n'existent pas ; elles s'élèvent rapidement suivant une ligne presque droite, ce qui exprime la proportionnalité sensible entre le poids de l'éther et le poids de l'alcool, tant que celui-ci demeure inférieur à 1 équivalent. L'inclinaison de cette droite augmente d'ailleurs avec la quantité d'eau qui caractérise chaque courbe, ce qui signifie que la proportion d'éther formé dans un même système d'acide et d'alcool, décroît avec la proportion d'eau additionnelle. Enfin chaque courbe s'infléchit et tend vers une asymptote, nécessairement parallèle à l'axe des x, puisque la proportion d'éther augmente sans cesse, sans que la limite puisse dans aucun cas dépasser 100. Il y a plus : d'après l'aspect des courbes, chacune d'elles paraît tendre vers une asymptote différente et qui dépendrait de la proportion constante d'eau correspondante à chacune de ces courbes. Ce résultat sera confirmé plus loin par des épreuves plus complètes, relatives aux systèmes dans lesquels le rapport de l'alcool à l'eau est maintenu constant ; il signifie qu'en présence de l'eau, la proportion d'acide éthérifié augmente sans cesse avec la proportion d'alcool, mais sans pouvoir dépasser une certaine limite, d'autant moins élevée que la quantité d'eau est plus consi-

dérable. Ce sont là des conditions d'équilibre très-générales et très-caractéristiques.

3° LE RAPPORT ENTRE L'ALCOOL ET L'EAU EST CONSTANT, L'ACIDE VARIE (INFLUENCE DE L'ACIDE).

Ce cas présente un grand intérêt pour les applications, car il comprend l'éthérification des divers mélanges d'alcool et d'eau que l'on peut former ou rencontrer, soit dans les expériences, soit dans l'étude des produits naturels et industriels. Pour l'étudier d'une manière plus complète, après avoir exécuté quelques expériences préliminaires, analogues à celles des séries précédentes, nous avons institué des séries plus nombreuses, en opérant de la manière suivante : on mélange l'alcool et l'eau en proportions connues, et on ajoute à ce mélange des quantités d'acide variables et croissantes suivant une progression géométrique ; on obtient ainsi des comparaisons beaucoup plus précises et plus concluantes.

Commençons par les premières séries qui sont plus directement comparables aux précédentes.

TABLEAU LXIX. — 1 *alcool* + 0,55 H^2O^2 + *n acide.*

Systèmes éthylacétiques. (48 *heures vers* 160°.)

Nombre d'équiv. d'acide.	Limite (alcool éthérifié).
$n = 0,6$	40,8
1	61,4

TABLEAU LXX. — 1 *alcool* + 1 (H^2O^2) + *n acide.*

Systèmes éthylbenzoïques. (24 *heures vers* 200°.)

$n = 1$	54,7
2	75,0

TABLEAU LXXI. — 1 *alcool* + 2 H^2O^2 + *n acide.*

Systèmes éthylbenzoïques. (24 *heures vers* 200°.)

$n = 1$	45,8
2	65,4
3	77,2

On trouvera, *fig.* 8, *Pl. V*, les courbes qui représentent les trois tableaux précédents; la limite y est rapportée à l'alcool éthérifié. Ces courbes donneraient lieu à une discussion analogue à celle de la *fig.* 6. Mais il paraît inutile de s'étendre sur cette discussion qui va se retrouver un peu plus loin, à l'occasion des courbes de la *fig.* 9, où la limite est rapportée à l'acide éthérifié. Bornons-nous à faire observer, d'après les trois tableaux ci-dessus, qu'un excès d'acide agit, même en présence de l'eau, pour accroître la proportion d'éther neutre. Quant à l'accroissement produit par un même nombre d'équivalents, soit d'acide, soit d'alcool, il a été discuté un peu plus haut (*voir* p. 313).

Si l'on réunit les tableaux XXVII (1 acide + *n* alcool), XXXVII (1 alcool + *n* acide), XL, XLIX, LVIII, LIX, LX, LXI, LXII (1 acide + 1, 2, 3, 4, 5.5, 15 alcool + $n\,H^2O^2$); LXIII, LXIV, LXV, LXVI (1 alcool + 1.3, 1.5, 2, 3 acide + $n\,H^2O^2$), on pourra soit connaître directement, soit calculer les limites d'éthérification relatives à la plupart des systèmes formés d'acide et d'alcool et d'eau, pourvu que l'eau ne soit pas en proportion trop considérable. Parmi ces résultats, entre autres, se trouve comprise l'éthérification de l'alcool ordinaire des laboratoires, dans lequel le rapport de l'alcool à l'eau est approximativement le suivant :

$$2\,C^4H^6O^2 : 1\,H^2O^2.$$

Mais les systèmes très-dilués échappent pour la plupart à ces séries, ou ne s'y ramènent que par des interpolations éloignées. Cependant de tels systèmes présentent un grand intérêt, soit au point de vue théorique, pour rechercher si les relations observées dans les systèmes précédents subsistent encore en présence d'une grande quantité d'eau, soit au point de vue pratique, dans l'étude des réactions qui peuvent se passer dans les liqueurs spiritueuses, telles que les vins et les eaux-de-vie. C'est pourquoi nous avons cru

devoir instituer spécialement des séries relatives aux liqueurs diluées.

Nous avons formé un certain nombre de mélanges d'alcool et d'eau, suivant des proportions pondérales déterminées, et nous avons ajouté à chacun d'eux un même acide en proportion décroissante, de façon à obtenir une série régulière de résultats (1). Nous avons ainsi examiné la réaction des acides sur les mélanges suivants (exprimés en poids) :

1° Alcool 75
Eau 25

Rapport équivalent : $1\,C^4H^6O^2 + 0,85\,H^2O^2$.

2° Alcool 50
Eau 50

Rapport équivalent : $1\,C^4H^6O^2 + 2,55\,H^2O^2$. (Ce rapport est égal à 3 fois le précédent.)

3° Alcool 25
Eau 75

Rapport équivalent : $1\,C^4H^6O^2 + 7,65\,H^2O^2$. (Triple du précédent.)

4° Alcool 10
Eau 90

Rapport équivalent : $1\,C^4H^6O^2 + 23\,H^2O^2$. (Triple du précédent.)

5° Alcool 5
Eau 95

Rapport équivalent : $1\,C^4H^6O^2 + 48,5\,H^2O^2$. (Environ double du précédent.)

Les résultats n'ont été poursuivis, ni au-dessous de quelques centièmes d'acide (en poids), ni au-dessus de 2 équi-

(1) La fin prématurée de M. Péan de Saint-Gilles, enlevé à la fleur de l'âge à la science et à ses amis, ne lui a pas permis de prendre part aux expériences qui suivent.

.. acide, parce qu'en dehors de ces limites les expé-
ices perdent de plus en plus leur précision. Au-dessous
quelques centièmes d'acide, et avec les systèmes qui con-
nent de l'eau, l'attaque du verre par l'eau donne nais-
ce, comme nous l'avons vérifié, à un ou deux millièmes
li qui influent d'une manière marquée sur les résul-
, soit que l'on néglige cette attaque, soit qu'on en fasse
oint de départ d'une correction toujours un peu dou-
e.

Au delà de 2 équivalents d'acide, les erreurs des expériences se trouvent multipliées par le nombre d'équivalents d'acide, puisqu'on doit les rapporter, non à l'acide total, mais à un seul équivalent. Ce n'est pas tout: ces erreurs deviennent de plus en plus fortes, à mesure que l'acide augmente, parce que, l'acidité étant mesurée par un certain volume d'eau de baryte, la proportion du sel de baryte va en croissant; or ce sel possède en général une alcalinité très-faible, mais assez sensible pour rendre dans ces circonstances la limite de saturation de plus en plus difficile à saisir. Aussi avons-nous jugé inutile de pousser au delà de 2 équivalents; d'ailleurs, dans les applications, l'alcool se trouve généralement en excès par rapport à l'acide. Malgré ces réserves, les nombres obtenus forment un ensemble qui embrasse la plupart des cas qui peuvent se présenter dans la pratique, non-seulement avec l'alcool ordinaire et les acides mis en expérience, mais avec les acides et les alcools en général.

Voici ces résultats :

Tableau LXXII. — *Alcool 75, eau 25, et acide acétique :*

$$1 C^4H^6O^2 + 0,85 H^2O^2 + n C^4H^4O^4.$$

COMPOSITION pondérale du système.		PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE à l'acide total.	à 1 équiv. d'acide.
Alcool... Eau....... Acide.....	66,4 22,1 11,5	$n = 0,13$	54 h.	180°	74,7	74,7
Alcool.... Eau....... Acide.....	56,5 18,9 24,6	0,33	54 h.	180	68,4	68,4
Alcool..... Eau....... Acide.....	44,3 14,7 41,0	0,71	54 h.	180	60,2	60,2
Alcool.... Eau....... Acide.....	37,9 12,6 49,5	1,0	Calculé.	....	55	55
Alcool.... Eau....... Acide.....	31,9 10,6 57,5	1,4	54 h.	180	47,9	67,6
Alcool..... Eau....... Acide.....	25,1 8,1 66,8	2,0	48 h.	160	37,7	75,0

On voit, d'après la première colonne relative à la limite, que la proportion d'acide éthérifié est d'autant plus grande, que le poids de l'acide est moindre par rapport à celui de l'alcool. Mais cette remarque n'est vraie d'une manière absolue que si on rapporte la limite à l'acide total. Si on se borne à tenir compte de l'acide éthérifiable, c'est-à-dire de 1 équivalent, ce qui conduit aux nombres de la deuxième colonne, on a des résultats plus compliqués. Au début, on trouve, comme il vient d'être dit, que la proportion d'acide éthérifié va en diminuant, à mesure que l'excès d'alcool diminue : elle est la plus faible possible, quand il n'y a ni

cide ni excès d'alcool. Au delà de ce point, la pro-
›n d'acide éthérifié augmente de nouveau.

ı a exprimé les nombres du tableau LXXII par une
ɜ (*fig*. 9, *Pl. V*) en prenant pour ordonnées les pro-
entésimales d'acide éthérifié (limite rapportée à
‹‹), et pour abscisses le nombre total d'équivalents
ltiplié par 100. La courbe ainsi obtenue ne dif-
ur ainsi dire pas d'une ligne droite qui formerait un
aigu avec l'axe des abscisses. La ligne s'infléchit à
e. en approchant de l'axe des ordonnées; elle paraît
c ɜr cet axe au voisinage du point $y = 80$. Ces
: ont une signification très-importante, elles
u en effet que :

1° oportion d'éther formé dans un mélange qui renferme 1 equivalent d'alcool + 0,85H^2O^2, ne paraît point dépasser un maximum équivalent aux 80 centièmes environ du poids de l'acide : elle se rapproche de plus en plus de ce maximum, à mesure que la proportion absolue de l'acide diminue dans le mélange, c'est-à-dire à mesure que l'excès relatif de l'alcool devient plus considérable;

2° Les quantités d'éther formé décroissent, à mesure que les quantités d'acide augmentent; les décroissements des unes sont à peu près proportionnels aux accroissements des autres.

Au delà de 2 équivalents d'acide, la courbe n'a pas été tracée; mais il est certain qu'elle tend à se rapprocher asymptotiquement de l'axe des x. Ce résultat est une conséquence de la nature du phénomène, puisque, à mesure que l'acide augmente, le rapport entre la quantité qui s'éthérifie et l'acide total doit aller en diminuant indéfiniment.

Ces divers résultats ne sont pas d'ailleurs propres uniquement à la courbe qui exprime l'éthérification de diverses proportions d'acide par le mélange formé de $1C^4H^6O^2 + 0,85H^2O^2$; ils se vérifient également sur la courbe qui exprime à l'aide des mêmes coordonnées l'éthérification de diverses proportions d'acide par l'alcool absolu.

Cette courbe, représentée dans la *fig.* 9, *Pl. V*, coupe nécessairement l'axe des *y* au point 100, puisque l'acide entre en combinaison totale en présence d'une quantité infinie d'alcool. A peu de distance de ce point, la courbe affecte une forme presque rectiligne, c'est-à-dire que les décroissements des quantités d'éther formé deviennent pour ainsi dire proportionnels aux accroissements des quantités d'acide. Au delà de 2 équivalents d'acide, la courbe tend asymptotiquement vers l'axe des abscisses, c'est-à-dire que la quantité relative d'acide éthérifié tend vers zéro.

Ces divers résultats peuvent être représentés par des formules simples. Rappelons d'abord que la limite d'éthérification dans un mélange d'acide et d'alcool anhydre, *dans lequel l'alcool domine*, peut être représenté approximativement (*voir* p. 290) par la formule suivante :

$$Y = 1 - \frac{0,335}{X},$$

c'est-à-dire en prenant les mêmes coordonnées que dans la *fig.* 9, *Pl. V*,

$$y = 100 - 0,335x.$$

On obtient cette formule en admettant que la quantité d'acide qui ne s'éthérifie pas est en raison inverse de la quantité totale de l'alcool.

En faisant la même hypothèse pour le mélange d'alcool et d'eau, en présence d'une quantité d'acide inférieure à celle qui serait équivalente à l'alcool, on obtient la formule

$$y = a - bx.$$

a représente l'ordonnée du point où la courbe correspondant à ce mélange coupe l'axe des *y*; *b* répond à l'excès du nombre *a* sur la limite de l'éthérification à équivalents égaux. Remplaçant *a* et *b* par leurs valeurs, pour le système $1 C^4H^6O^2 + 0,85 H^2O^2$, on a donc

$$y = 80 - 0,25x.$$

On peut vérifier que cette formule approximative représente les quantités d'acide éthérifié, à 2 ou 3 centièmes près, depuis une quantité d'acide nulle jusqu'à 1 équivalent et même jusqu'à 1,4 équivalent.

Nous allons retrouver des résultats du même ordre en éthérifiant des mélanges d'alcool et d'eau, plus étendus que les précédents.

TABLEAU LXXIII. — *Alcool 50, eau 50, et acide acétique :*
$1\,C^4H^6O^2 + 2{,}55\,H^2O^2 + n\,C^4H^4O^4$.

COMPOSITION pondérale du système.		PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE à l'acide total.	LIMITE RAPPORTÉE à 1 équiv d'acide.
Alcool.. .	47,0					
Eau.......	47,0	$n = 0{,}10$	69 h.	160-180°	52,5	52,5
Acide.....	6,0					
Alcool.....	44,6					
Eau.......	44,6	0,18	69 h.	160-180	49,6	49,6
Acide.....	10,8					
Alcool....	41,5					
Eau.......	41,5	0,31	69 h.	160-180	46,8	46,8
Acide.....	17,0					
Alcool....	32,25					
Eau.......	32,25	0,83	69 h.	160-180	40,7	40,7
Acide.....	35,5					
Alcool.....	30,3					
Eau........	30,3	1	Calculé.	....	38,5	38,5
Acide......	39,4					
Alcool.....	24,15					
Eau.......	24,15	1,65	69 h.	160-180	30,2	49,8
Acide.....	51,7					

Ce tableau montre que la proportion d'acide éthérifié va en diminuant, à mesure que l'acide total augmente. Cependant la variation est moindre que dans le tableau précédent. En effet, dans le système total, pendant que l'acide varie de 6 à 35 centièmes ou en équivalents de 0,1 à 0,83, c'est-

à-dire de 1 à 8, la proportion qui s'éthérifie varie seulement de 52 à 41 centièmes, c'est-à-dire dans une proportion bien moins considérable.

Si on rapporte les résultats à l'acide éthérifiable, c'est-à-dire à un seul équivalent (dernière colonne), on voit que l'acide éthérifié diminue d'abord, à mesure que l'excès d'alcool décroît : la proportion d'éther formé est la plus faible possible, quand il n'y a ni excès d'acide ni excès d'alcool. Au delà, la proportion d'acide éthérifié augmente de nouveau. La troisième courbe de la *fig.* 9, *Pl. V*, exprime les nombres du tableau LXXIII. Cette courbe diffère à peine d'une ligne droite inclinée sur l'axe des abscisses, ce qui exprime que dans la majeure partie de l'intervalle embrassé par les expériences, les décroissements des quantités d'éther sont proportionnels aux accroissements des quantités d'acide. La courbe se relève légèrement en se rapprochant de l'axe des ordonnées qu'elle doit couper vers le point $y = 56$: c'est la proportion maximum d'éther qui puisse se former ; elle répond à une quantité d'acide infiniment petite. Par son extrémité opposée, la courbe tend asymptotiquement vers l'axe des x, c'est-à-dire que la quantité relative d'acide éthérifié tend vers zéro. Toute cette courbe est un peu moins inclinée sur l'axe des x que celle qui répond à $0,85 H^2O^2$; elle l'est moins surtout que la courbe qui répond à une quantité d'eau nulle. Cette inclinaison moindre représente précisément la moindre étendue des variations de la limite.

On obtiendra une formule capable de représenter approximativement les résultats du tableau, en faisant les mêmes hypothèses que par le système $1 C^4H^6O^2 + 0,85 C^4H^6O^2$. Cette formule, rapportée aux coordonnées de la *fig.* 9, *Pl. V*, est la suivante :

$$y = 56 - 0,18x.$$

Elle représente les nombres du tableau à 2 ou 3 centièmes près.

Voici maintenant un système plus étendu.

TABLEAU LXXIV. — *Alcool 25, eau 75, et acide acétique :*
$1\,C^4H^6O^2 + 7{,}65\,H^2O^2 + n\,C^4H^4O^4$.

COMPOSITION pondérale du système.	PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE à l'acide total.	LIMITE RAPPORTÉE à 1 équiv. d'acide.
Acide..... 5,35 Alcool..... 23,66 Eau....... 70,99	$n = 0{,}175$	69 h.	160-180°	24,0	24,0
Acide.... 11,1 Alcool..... 22,2 Eau....... 66,7	0,38	69 h.	160-180	23,9	23,9
Acide..... 19,7 Alcool... 20,1 Eau....... 60,2	0,76	69 h.	160-180	21,4	21,4
Acide..... 24,6 Alcool.... 18,8 Eau....... 56,6	1,0	Calculé.	....	21	21
Acide..... 30,7 Alcool..... 17,3 Eau..... 52,0	1,33	69 h.	160-180	20,5	27,7
Acide..... 39,2 Alcool.... 15,2 Eau....... 45,6	2,0	69 h.	160-180	19,1	37,8

La proportion d'acide éthérifié va toujours en diminuant, à mesure que l'acide total augmente; mais la variation est très-lente. En effet, les proportions d'éther formées en présence de proportions d'acide extrêmement diverses, et qui varient en progression géométrique, tendent à se rapprocher de plus en plus : elles oscillent seulement de 19,1 à 24,0, tandis que l'acide varie de 5 à 40 centièmes, c'est-à-dire de 0,17 à 2,0 équivalents. En d'autres termes, la proportion d'éther formé est presque proportionnelle au poids absolu de l'acide, du moins tant que l'acide ne dépasse pas 2 équivalents. Il est d'ailleurs évident que si le nombre d'équivalents d'acide devenait trop considérable, la propor-

tion centésimale d'acide neutralisée devrait nécessairement diminuer et s'écarter de plus en plus des limites ci-dessus.

Si l'on rapporte les résultats, non à l'acide total, mais à l'acide éthérifiable, c'est-à-dire à 1 seul équivalent, on n'observe plus la même proportionnalité : la proportion d'éther décroît peu à peu, jusqu'à ce que l'acide atteigne 1 équivalent; puis elle s'accroît de nouveau, à mesure que l'acide augmente au delà de ce terme.

La quatrième courbe de la *fig.* 9, *Pl. V*, représente le tableau LXXIV. Elle se confond pour ainsi dire avec une ligne droite, laquelle coupe l'axe des ordonnées vers le point $y = 26$; c'est la proportion maximum d'éther qui puisse être formée, dans le système $1\,C^4H^6O^2 + 7{,}65\,H^2O^2$. La ligne droite est à peine inclinée par l'axe des x, ce qui exprime que la quantité d'éther est presque proportionnelle à celle de l'acide total, au moins jusqu'à 2 équivalents d'acide. Cependant la courbe prolongée doit finir par tendre asymptotiquement vers l'axe des x, comme toutes les précédentes.

On peut représenter les nombres du tableau ci-dessus, jusqu'à 1 équivalent, à 1 centième près, par la formule suivante, déduite des mêmes hypothèses que les précédentes :

$$y = 26 - 0{,}05x.$$

Voici des expériences sur des systèmes encore plus dilués :

TABLEAU LXXV. — *Alcool 10, eau 90, et acide acétique (monobasique) :*

$$1\,C^4H^6O^2 + 23\,H^2O^2 + n\,C^4H^4O^4.$$

COMPOSITION pondérale du système.		PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE à l'acide total.	LIMITE RAPPORTÉE à 1 équiv. d'acide.
Acide.....	0,39	$n = 0{,}03$	157 h. (1)	160-180°	14 (2)	14
Alcool.....	9,96					
Eau.......	89,65					
Acide.....	0,75	0,06	157 h. (1)	160-180	12	12
Alcool.....	9,92					
Eau.......	89,33					
Acide.....	2,46	0,20	157 h. (1)	160-180	12,7	12,7
Alcool.....	9,75					
Eau.......	87,79					
Acide.....	4,7	0,38	66 h.	160-180	12,4	12,4
Alcool.....	9,5					
Eau.......	85,8					
Acide.....	5,59	0,45	157 h. (1)	160-180	11,7	11,7
Alcool.....	9,44					
Eau.......	84,97					
Acide.....	9,55	0,8	66 h.	160-180	11,0	11,0
Alcool.....	9,0					
Eau.......	81,40					
Acide.....	12,0	1,0	157 h (1)	160-180	11,6	11,6
Alcool.....	8,8					
Eau.......	79,2					

(1) Était terminée au bout de 64 heures.

(2) Cette expérience a été corrigée de l'attaque que fait éprouver au même verre, dans les mêmes conditions, l'eau contenant la même quantité d'acide : il en est de même de toutes les expériences suivantes, bien que la correction soit négligeable dès que la proportion d'acide dépasse quelques centièmes.

On voit par ces nombres que la proportion d'acide éthérifié, dans un système renfermant 1 partie d'alcool contre 9 parties d'eau, est presque constante, du moins tant que l'acide ne dépasse pas 1 équivalent : dans ces circonstances elle varie seulement de 14 à 11,5; encore le nombre 14 est-il probablement trop fort, étant affecté d'une correction sensible. Le résultat indiqué par les systèmes précédents se confirme et s'accuse de plus en plus, c'est-à-dire que, en présence d'un excès d'alcool, la quantité d'éther formé dans l'alcool étendu d'eau tend à devenir proportionnelle au poids de l'acide. Ce fait essentiel est exprimé graphiquement par une droite presque parallèle à l'axe des x (*fig.* 9, *Pl. V*).

Cette droite répond à la formule suivante, déduite des mêmes hypothèses que précédemment :

$$y = 13 - 0,014x.$$

Cette droite continuera à exprimer le phénomène avec une précision suffisante, bien au delà de 1 équivalent d'acide; cependant la courbe devra finir par s'en écarter et par tendre asymptotiquement vers l'axe des x.

Le mélange de 1 partie d'alcool avec 9 parties d'eau présente un intérêt spécial, car il représente la composition moyenne des vins ordinaires; aussi avons-nous fait diverses autres expériences avec ce mélange et les acides tartrique et succinique, c'est-à-dire les acides contenus dans le vin. Ces expériences présentent d'ailleurs un intérêt théorique, parce qu'elles permettent de comparer la réaction de l'alcool étendu d'eau sur un acide monobasique, avec celle que le même alcool étendu exerce sur un acide bibasique.

TABLEAU LXXVI. — *Alcool* 10, *eau* 90, *et acides bibasiques :* $2(C^4H^6O^2 + 23H^2O^2) + n$ *acide.*

COMPOSITION pondérale du système.		PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE	
					à l'acide total.	à 1 équiv. d'acide.
Systèmes éthyltartriques.						
Acide....	0,91	$n = 0,055$	126 h. (1)	135°	13 (2)	13
Alcool...	9,91					
Eau......	89,18					
Acide....	1,09	0,067	96 h.	130	12,9 (2)	12,9
Alcool....	9,90					
Eau......	89,01					
Acide....	2,02	0,125	96 h.	130	11,0 (2)	11,0
Alcool....	9,80					
Eau......	88,18					
Acide...	3,04	0,19	96 h.	130	11,7	11,7
Alcool....	9,70					
Eau......	88,26					
Systèmes éthylsucciniques.						
Acide.....	0,357	0,03	64 h.	160-180	14 (2)	14
Alcool....	9,964					
Eau.....	89,679					
Acide....	0,706	0,055	157 h. (3)	160-180	12 (2)	12
Alcool...	9,929					
Eau......	89,365					
Acide....	2,46	0,20	157 h. (3)	160-180	12,5	12,5
Alcool...	9,75					
Eau......	87,79					

(1) Terminé au bout de 52 heures.
(2) Corrigé de l'attaque du verre.
(3) Terminé au bout de 64 heures.

Ces nombres confirment les conclusions déduites des systèmes éthylacétiques. Ici, comme précédemment, le poids de l'acide éthérifié tend à devenir proportionnel au poids total de l'acide. Observons d'ailleurs que les limites relatives aux acides bibasiques, éthérifiés en présence de beaucoup d'eau, ne se distinguent pas expérimentalement des limites relatives à des poids équivalents d'acides monobasiques. C'est une nouvelle extension de la relation générale déjà signalée à tant de reprises, et d'après laquelle les limites d'éthérification dépendent principalement des équivalents et non de la nature individuelle des acides et des alcools.

Pour compléter ces résultats, nous avons fait encore quelques expériences avec la glycérine, alcool polyatomique, en la faisant agir sur l'acide acétique, monobasique, et sur l'acide succinique, bibasique; le mélange de glycérine et d'eau que nous avons employé était à peu près équivalent au mélange d'alcool et d'eau employé dans le tableau précédent.

TABLEAU LXXVII. — *Glycérine.* — *Glycérine* 20, *eau* 80, *et acides :*
$1\,C^6H^8O^6 + 20{,}5\,H^2O^2 + n$ *acide.*

COMPOSITION pondérale du système.	PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE à l'acide total.	LIMITE RAPPORTÉE à 1 équiv. d'acide.
Systèmes acétoglycériques.					
Acide. .. 0,63 Glycérine. 19,87 Eau... .. 79,50	$n = 0{,}05$	157 h. (1)	160-180°	12 (2)	12
Acide.... 2,26 Glycérine. 19,55 Eau...... 78,19	0,18	96 h.	130	12,3	12,3
Systèmes succinoglycériques : $2(C^6H^8O^6 + 20{,}5H^2O^2) + nC^8H^6O^8$.					
Acide.... 2,25 Glycérine. 19,55 Eau...... 78,20	0,18	96 h.	130	12,1	12,1

(1) Terminé au bout de 64 heures.
(2) Corrigé de l'attaque du verre, ainsi que tous les autres résultats des tableaux suivants

Ces nombres concordent aussi bien que possible avec ceux des tableaux précédents et conduisent aux mêmes conclusions.

Voici un dernier tableau relatif à l'action des acides sur l'alcool mélangé avec 19 parties d'eau.

Tableau LXXVIII. — *Alcool 5, eau 95, et acide acétique :*
$1\ C^4H^6O^2 + 48,5\ H^2O^2 + n$ *acide.*

COMPOSITION pondérale du système.		PROPORTION d'acide en équivalents.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE RAPPORTÉE à l'acide total	à 1 équiv. d'acide.
Systèmes éthylacétiques.						
Acide.....	1,6					
Alcool....	4,9	$n = 0,25$	69 h.	160-180°	7,5	7,5
Eau.......	93,5					
Acide.....	3,1					
Alcool....	4,8	0,50	69 h.	160-180	7,3	7,3
Eau......	92,1					
Acide.....	4,7					
Alcool....	6,1	1,0	Calculé.	....	8,0	8,0
Eau......	89,2					
Acide.....	7,6					
Alcool.....	4,6	1,27	69 h.	160-180	8,0	10,1
Eau.......	87,8					
Acide...	8,8					
Alcool....	4,5	1,5	69 h.	160-180	8,1	12,1
Eau.......	86,7					
Acide.....	15,8					
Alcool....	4,1	3,0	69 h.	160-180	8,2	24,2
Eau.......	80,1					

La limite rapportée à l'acide total, c'est-à-dire la proportion centésimale d'acide éthérifié, peut être regardée comme identique dans ces divers systèmes, car elle varie seulement de 7,5 à 8,2; la différence entre ces deux nombres est de l'ordre des erreurs d'expériences. Cependant l'acide a varié de 1,6 à 15,8 en poids, ou de 0,25 à 3,0 en équivalents. C'est le même résultat que dans le tableau précédent, mais encore plus nettement accusé.

Il peut être exprimé par une ligne droite

$$y = 8$$

parallèle à l'axe des abscisses (*fig.* 9, *Pl. V*). Cette droite représente la proportion d'acide éthérifié, depuis une quantité initiale d'acide nulle, jusqu'à 3 équivalents, et même au delà. Cependant il est évident, d'après la nature du phénomène, que la ligne doit finir par s'infléchir peu à peu vers l'axe des x et par tendre asymptotiquement vers cette ligne, lorsque le nombre d'équivalents d'acide devient considérable : car la quantité d'acide éthérifié demeurant nécessairement moindre qu'un équivalent, le rapport entre cette quantité et l'acide total doit tendre vers zéro, lorsque l'acide total s'accroît indéfiniment. Mais cette inflexion de la ligne n'est pas encore accusée pour 3 équivalents.

Une telle loi de proportionnalité entre l'acide total et l'éther formé ne se retrouverait plus, si l'on envisageait seulement l'acide éthérifiable, c'est-à-dire 1 équivalent. Dans ce cas la limite serait à peu près constante et égale à 8 jusqu'à ce que l'on eût atteint 1 équivalent d'acide. Au delà, elle irait en croissant proportionnellement avec ce nombre total d'équivalents d'acide, au moins jusqu'à 3 équivalents. C'est ce que montre la dernière colonne.

En résumé, les expériences contenues dans les tableaux précédents montrent que l'éthérification des acides par l'alcool étendu d'eau est soumise à une loi extrêmement simple et qui ne dépend pour ainsi dire que de la proportion entre l'eau et l'alcool. Cette relation est la suivante :

Dans un système formé par l'alcool très-étendu d'eau et par un acide, la quantité d'éther qui prend naissance est sensiblement proportionnelle au poids total de l'acide. Cette relation est déjà approchée dans les systèmes qui renferment 3 parties d'eau pour 1 partie d'alcool ordinaire, c'est-à-dire $7\frac{1}{2}$ doubles équivalents d'eau, H^2O^2, pour 1 équivalent d'alcool; elle devient de plus en plus exacte, à mesure que la proportion relative d'eau augmente dans les systèmes. Dans tous les cas, elle n'est vraie que si la quantité d'acide n'est pas trop grande par rapport à celle de l'alcool : le

rapport peut être celui de 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'alcool dans les systèmes formés dans le rapport $1\,C^4H^6O^2 + 7\frac{1}{2}H^2O^2$. A mesure que l'eau augmente, la relation se vérifie pour un plus grand nombre d'équivalents d'acide.

Il est facile de retrouver cette loi de proportionnalité, si l'on se reporte à la formule approximative $y = a - bx$, qui a été proposée plus haut pour représenter l'éthérification dans les systèmes formés d'acide, d'alcool et d'eau. En effet, voici, d'après les expériences, le tableau des valeurs de a (limite vers laquelle tend le rapport équivalent de l'éther à l'acide, lorsque ce dernier décroît infiniment) et le tableau des valeurs de b (excès du rapport précédent sur le rapport de l'éther à l'acide, lorsque l'alcool et l'acide sont à équivalents égaux) :

	Valeurs	
Eau excédante.	de a.	de b.
0........	100	0,335
0,85 H^2O^2....	80	0,25
2,55 H^2O^2....	56	0,18
7,65 H^2O^2....	26	0,05
23 H^2O^2....	13	0,014
48,5 H^2O^2....	8	Trop faible pour être distinguée des erreurs d'expérience.

On voit d'après ce tableau que les valeurs de a et celles de b décroissent, à mesure que la masse de l'eau excédante augmente ; le décroissement de ces deux quantités est d'abord à peu près proportionnel, jusqu'à $2\frac{1}{2}$ équivalents d'eau, H^2O^2. Mais, au delà, il devient bien plus rapide pour les valeurs de b que pour celles de a. Les premières continuent à décroître suivant une progression plus lente que celle qui préside à l'accroissement de la masse chimique de l'eau. Au contraire, les valeurs de b, à partir de $2\frac{1}{2}H^2O^2$, sont à peu près en raison inverse des masses de l'eau excé-

dante (x étant toujours supposé inférieur à l'unité). Il résulte donc des nombres ci-dessus que la formule doit tendre à se réduire à son premier terme : c'est la loi de proportionnalité.

Pour préciser la signification de ces résultats, au point de vue de la mécanique chimique, il suffira de dire que l'action de l'eau dans un système formé d'alcool, d'acide et d'eau, peut être regardée comme composée de deux parties : l'une répond à l'eau excédante, c'est-à-dire à une quantité constante dans chaque série, quelles que soient les proportions relatives d'acide et d'alcool : on peut admettre qu'elle correspond à la quantité a. L'autre partie de l'action répond à l'eau formée dans la réaction ; elle diminue, si l'alcool est en excès par rapport à l'acide ; nous rappellerons d'ailleurs que dans ce cas nous avons supposé (p. 290), pour établir notre formule, la diminution telle, que la quantité d'acide empêchée de se combiner fût en raison inverse de la quantité totale d'alcool : c'est évidemment l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire. Or cette seconde partie de l'action tend à disparaître devant la première, parce que, la fraction éthérifiée étant petite, la composition des systèmes à la fin de l'expérience ne diffère pas beaucoup de ce qu'elle était au commencement. En d'autres termes, plus il y a d'eau excédante, moins il se forme d'éther neutre et d'eau par le fait de la réaction ; dès lors la proportion de cette eau de nouvelle formation cesse d'être comparable à celle de l'eau primitive, et par conséquent l'influence de cette dernière s'exerce d'une manière de plus en plus exclusive.

Nous nous sommes étendus sur la relation qui vient d'être exposée, parce qu'elle est fort importante au point de vue de la mécanique chimique. Elle répond à l'une des causes générales qui déterminent l'équilibre dans tout système formé d'acide, d'alcool et d'eau : car elle représente la proportionnalité entre la masse du produit de la réaction et celle de l'acide qui donne lieu à cette réaction.

Arrêtons-nous encore quelques instants à certaines de ses conséquences. D'après la relation ci-dessus, l'éthérification, dans les systèmes étendus d'eau, dépend essentiellement du rapport équivalent entre l'alcool et l'eau; puisque, dans un mélange donné d'alcool et d'eau, la fraction d'acide éthérifié est à peu près constante, quel que soit le poids absolu de cet acide, tant qu'il ne dépasse pas 1 équivalent. Nous avons exprimé au moyen d'une courbe (*fig.* 10, *Pl. V*) les valeurs successives que prend cette fraction, à mesure que la proportion d'eau augmente. Le nombre de doubles équivalents d'eau, H^2O^2, qui sont mélangés avec 1 équivalent d'alcool, a été pris pour abscisse; et la fraction dont il s'agit, c'est-à-dire la proportion centésimale d'acide éthérifié, a été prise pour ordonnée. Les valeurs de cette ordonnée ne sont autre chose que les valeurs de a, définies comme ci-dessus, p. 323 et 335. Cette courbe a sa convexité tournée vers les axes coordonnés; elle s'infléchit peu à peu et finit par prendre une marche presque rectiligne, ce qui signifie que la diminution des quantités relatives d'acide éthérifié tend à devenir proportionnelle à l'accroissement des quantités d'eau. La courbe tend d'ailleurs asymptotiquement vers l'axe des x, d'après la nature du phénomène, puisque la quantité d'éther tend à devenir nulle, lorsque la quantité d'eau augmente indéfiniment dans le système.

Cette courbe s'applique en général à l'étude des vins et des liquides fermentés; elle exprime l'état définitif de combinaison vers lequel tendent peu à peu les acides et les alcools contenus dans de semblables liquides, abstraction faite des autres causes de changement qu'ils peuvent éprouver par l'action de l'air ou autrement.

§ VIII. — Réaction simultanée de plusieurs acides et de plusieurs alcools.

Après avoir étudié la réaction des acides et des alcools pris deux à deux, il nous reste à examiner la réaction de

plusieurs acides sur un alcool, celle de plusieurs alcools sur un acide, enfin celle de plusieurs alcools sur plusieurs acides. Ces réactions donnent lieu aux mêmes problèmes qui ont été développés dans les parties II, III et IV de notre travail; de plus, elles en soulèvent un nouveau, celui de la répartition réciproque des divers acides et des alcools, soit pendant le cours de la combinaison, soit au moment où elle est arrivée à son terme.

La formation des éthers exclut ce pêle-mêle que l'on a parfois admis entre les acides et les bases dans une dissolution. En effet, la formation de chaque éther s'opère suivant une proportion parfaitement déterminée et individuelle. Elle peut être déterminée avec certitude, parce que les échanges éthérés ne sont pas instantanés comme les échanges salins. Aussi nous proposons-nous d'étudier sur de pareils systèmes les questions de partage et de distribution relative, demeurées jusqu'ici si obscures dans l'étude des sels. Ce sont là des problèmes de mécanique chimique d'un grand intérêt et que nous traiterons en détail dans les parties subséquentes de ces recherches.

Quant à présent, nous nous bornerons à en examiner un seul, qui se rattache naturellement aux faits que nous venons d'exposer : nous voulons parler de la limite d'éthérification relative à un mélange de plusieurs acides et de plusieurs alcools. Nous nous occuperons seulement de la proportion totale des acides et des alcools qui se trouvent neutralisés, sans chercher suivant quel rapport individuel les divers acides et alcools se distribuent entre eux.

Nous avons fait réagir :

1° Un alcool sur deux acides simultanément, l'eau étant exclue;

2° Un acide sur plusieurs alcools, en l'absence de l'eau;

3° Deux alcools sur deux acides, en présence de l'eau.

Nous avons expérimenté avec des acides et des alcools tant monoatomiques que polyatomiques.

Voici les résultats :

1° *Un alcool et deux acides.*

1.	Alcool ordinaire....	2 équivalents.
	Acide acétique......	1 équivalent.
	Acide benzoïque...	1 équivalent.

Limite observée (quantité d'alcool éthérifié) 66,5.

Cette limite est exactement la même que celle qui répond à chacun des deux acides, agissant isolément sur l'alcool, à équivalents égaux.

Nous avons observé d'ailleurs que les deux éthers, c'est-à-dire l'éther acétique et l'éther benzoïque, prennent naissance à la fois dans la réaction et qu'ils se forment en proportion comparable l'un à l'autre.

Quant à la vitesse d'éthérification, elle est peu modifiée par le mélange des deux acides, comme il résulte de l'expérience suivante.

On a maintenu les trois mélanges suivants simultanément à 170°, pendant 3 heures, c'est-à-dire pendant un temps insuffisant pour obtenir une éthérification complète :

Tableau LXXIX.

Nature du mélange.	Proportion d'alcool éthérifié.	Moyenne.
1 équiv. alcool + 1 équiv. acide acétique...	64,1	44,1
1 équiv. alcool + 1 équiv. acide benzoïque..	24,1	
1 équiv. alcool + ½ équiv. acide acétique.. ½ équiv. acide benzoïque.	49,0	

La différence entre le nombre observé 49,0 et la moyenne 44,1 est faible; elle est due probablement à ce que l'acide acétique s'éthérifie plus vite que l'acide benzoïque.

2. Les expériences suivantes ont été faites en présence d'un excès d'eau. On a fait intervenir, d'une part, un alcool monoatomique, l'alcool ordinaire, et un alcool polyatomique, la glycérine, et, d'autre part, un acide monobasique, l'acide acétique, et un acide bibasique, l'acide succinique, afin de rendre les résultats plus généraux et plus concluants.

TABLEAU LXXX. — *5 éq. alcool + 1 éq. acide.*

		EN POIDS.	EN ÉQUIVALENTS.	DURÉE	TEMPÉRATURE	LIMITE.
1	Alcool................	9,75	$5C^4H^6O^2$	93 h.	160-180°	12,9
	Eau..................	87,79	$5\times23H^2O^2$			
	Acide succinique	1,23	$0,5\times\frac{1}{2}C^8H^6O^8$			
	Acide acétique........	1,23	$0,5C^4H^4O^4$			
2	Système équivalent renfermant l'acide acétique seul...........	.....	$5C^4H^6O^2$ $5\times23H^2O^2$ $1C^4H^4O^4$	93 h.	160-180	12,7
3	Id. l'ac. succinique seul.	......	$5C^4H^6O^2$ $5\times23H^2O^2$ $1\times\frac{1}{2}C^8H^6O^8$	93 h.	160-180	12,5
4	Glycérine.............	19,55	$5,6C^6H^8O^6$	96 h.	130	12,2
	Eau.................	78,20	$5,6\times20,5H^2O^2$			
	Acide acétique........	1,12	$0,5C^4H^4O^4$			
	Acide succinique......	1,13	$0,5\times\frac{1}{2}C^8H^6O^8$			
5	Système équivalent renfermant l'acide acétique seul..........	......	$5,6C^6H^8O^6$ $5,6\times20,5H^2O^2$ $1C^4H^4O^4$	96 h.	130	12,3
6	Id. l'ac. succinique seul.	......	$5,6C^6H^8O^6$ $5,6\times20,5H^2O^2$ $1\times\frac{1}{2}C^8H^6O^8$	96 h.	130	12,1

3. Voici une autre série, exécutée avec une proportion d'acide moindre encore que la précédente :

TABLEAU LXXXI. — *18 éq. alcool + 1 éq. acide.*

		EN POIDS.	EN ÉQUIVALENTS.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE.
1	Alcool..	9,93	$18C^4H^6O^2$	93 h.	160-180°	12
	Eau..........	89,35	$18\times23H^2O^2$			
	Acide acétique.......	0,37	$0,5\times C^4H^4O^4$			
	Acide succinique......	0,35	$0,5\times\frac{1}{2}C^8H^6O^8$			
2	Système équivalent renfermant l'acide acétique seul.	.... ..	$18C^4H^6O^2$ $18\times23H^2O^2$ $1C^4H^4O^4$	93 h.	160-180	12
3	Id. l'ac. succinique seul.	.. ...	$18C^4H^6O^2$ $18\times23H^2O^2$ $1\times\frac{1}{2}C^8H^6O^8$	93 h.	160-180	12

On voit d'après ces faits que l'identité des limites d'éthérification, observée à l'égard des acides pris individuellement, subsiste quand on opère sur les acides mélangés. Ce résultat était facile à prévoir. Mais il a une telle importance dans les raisonnements que l'on peut faire sur l'état des éthers dans les liqueurs vineuses et autres, qu'il nous a paru nécessaire de démontrer le principe par une expérimentation directe.

2° *Un acide et plusieurs alcools.*

1. Voici des faits relatifs aux systèmes qui renferment plusieurs alcools simultanément.

Acide benzoïque.....	3 équivalents.
Alcool méthylique.....	1 équivalent.
Alcool ordinaire	1 équivalent.
Alcool amylique.......	1 équivalent.

Limite observée (proportion d'acide éthérifié)..... 65,8
La moyenne des 3 limites du tableau XX (p. 268) est 67,1
C'est sensiblement la même valeur.

Donnons maintenant les expériences relatives à divers systèmes renfermant des corps polyatomiques.

2. Nous avons opéré d'abord sans addition d'eau.

TABLEAU LXXXII.

		EN POIDS.	EN ÉQUIVALENTS.		DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE trouvée.	LIMITE calculée par la moyenne des deux expériences.
1	Acide acétique..	25,0	1,0		114 h.	160°	84,0	
	Alcool........	34,0	1,8	2,9				
	Glycérine.......	41,0	1,1					
2	Acide acétique..	....	1,0		"	"	87,3	84,2
	Alcool........	....	2,9					
3	Acide acetique..	....	1,0		"	"	79 env.	
	Glycérine.......	....	2,9					
1	Acide acétique..	39,3	1		66 h.	160-180	72,2	
	Alcool.......	36,0	0,8	1,4				
	Glycérine.......	24,7	0,6					
2	Acide acétique.	...	1		"	"	76,5	73,7
	Alcool........	....	1,4					
3	Acide acétique..	....	1		"	"	71,0	
	Glycérine.......	....	1,4					

3. Voici des systèmes analogues, mais avec addition d'eau.

TABLEAU LXXXIII.

		EN POIDS.	EN ÉQUIVALENTS.	DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE.
1	Acide acétique	2,35	1	96 h.	130°	12,1
	Alcool	4,77	2,7 } 5,5			
	Glycérine	10,06	2,8 }			
	Eau	82,82	$5{,}5 \times 21{,}5\,H^2O^2$			
2	Système équivalent renfermant l'alcool seulement	......	....	96 h.	130	12,7
3	Id. la glycérine seule	......	....	96 h.	130	12,3
4	Acide succinique	2,34	$1 \times \frac{1}{2} C^8H^6O^8$	96 h.	130	12,6
	Alcool	4,75	2,6 } 5,4			
	Glycérine	10,11	2,8 }			
	Eau	82,80	$5{,}4 \times 21{,}5\,H^2O^2$			
5	Système équivalent renfermant l'alcool seul	......	....	96 h.	130	12,5
6	Id. la glycérine seule	......	....	96 h.	130	12,1

Il résulte de ces tableaux que le mélange de divers alcools, agissant à la fois sur une certaine proportion d'acide, donne sensiblement les mêmes limites qu'un poids équivalent de ces alcools, agissant isolément sur la même proportion d'acide. C'est là un fait général et que nos expériences démontrent, soit qu'il s'agisse d'acides monobasiques ou d'acides polybasiques, d'alcools monoatomiques ou d'alcools polyatomiques, avec ou sans le concours de l'eau.

3° *Plusieurs acides et plusieurs alcools.*

Voici enfin une expérience dans laquelle on a fait réagir à la fois

L'acide acétique, monobasique,

Et l'acide succinique, bibasique,

Sur l'alcool ordinaire, monoatomique,

Et sur la glycérine, triatomique,

En présence de l'eau.

Les résultats de cette expérience résument tous les précédents.

TABLEAU LXXXIV.

	EN POIDS.	EN ÉQUIVALENTS.		DURÉE.	TEMPÉRATURE	LIMITE.
Acide acétique	1,17	$0,5\,C^4H^4O^4$	1	96 h.	130°	12,6
Acide succinique	1,17	$0,5 \times \frac{1}{2} C^8H^6O^8$				
Alcool	4,76	$2,7\,C^4H^6O^2$	5,5			
Glycérine	10,09	$2,8\,C^6H^8O^6$				
Eau	82,81	$5,5 \times 21,5\,H^2O^2$				

D'après ces faits, les limites des systèmes équivalents formés par divers acides et divers alcools, pris deux à deux, trois à trois, quatre à quatre, peuvent être regardées comme identiques. Tout dépend donc essentiellement du rapport équivalent qui existe entre la somme des acides et la somme des alcools : c'est précisément la même relation qui détermine en chimie minérale la saturation des acides solubles par les bases solubles. Toute la différence consiste en ce que, dans la saturation saline, la neutralisation des bases solubles par les acides solubles s'accomplit presque instantanément et va jusqu'au bout ; de plus, elle est indépendante de la quantité d'eau mise en présence. Au contraire, dans la saturation éthérée, la réaction des acides sur les alcools s'opère progressivement et ne devient complète qu'au bout d'un temps très-long ; en outre, la réaction s'arrête à un certain terme, qui représente un état d'équilibre subordonné à la proportion d'eau mise en présence du système.

RÉSUMÉ.

Nous avons exposé méthodiquement, dans la troisième et dans la quatrième partie, le détail de n[illegible]
latives aux limites d'éthérification [illegible]
d'équilibre qui s'établit à la [illegible]
terminé d'acide, d'alcool, [illegible]
terminant, il nous pa[illegible]

généraux de ces expériences. Ils doivent être envisagés sous deux points de vue. D'une part, on peut opposer la statique des réactions éthérées, qui exigent le concours du temps pour se développer, à la statique des réactions salines, qui s'accomplissent presque instantanément. D'autre part, on peut envisager la statique des réactions éthérées comme propre à révéler les lois qui président aux partages opérés dans les systèmes homogènes, partages sur lesquels l'étude des réactions salines ne fournit guère que des notions vagues et incomplètes.

I.

1. Attachons-nous d'abord au premier point de vue.

Rappelons, comme terme de comparaison, quelques-uns des phénomènes qui se passent dans les réactions salines. Si l'on fait agir une base soluble sur un acide soluble, la potasse, par exemple, sur l'acide acétique ou sur l'acide sulfurique, 1 équivalent de potasse s'unit subitement avec 1 équivalent d'acide. Que l'on opère en présence d'un excès d'alcali, ou d'un excès d'acide, ou d'une certaine quantité du sel qui va prendre naissance, c'est-à-dire du sulfate ou de l'acétate de potasse, dans tous les cas, le corps le moins abondant entre tout entier et immédiatement en combinaison. Il en est de même, quelle que soit la quantité d'eau mise en présence de l'acide et de la base, au moment de leur combinaison. Ces divers énoncés résultent de l'ensemble des faits connus : ils sont confirmés par l'étude des effets calorifiques qui ont lieu dans les réactions salines.

Non-seulement ces phénomènes caractérisent la réaction d'une base soluble sur un acide soluble; mais ils caractérisent également l'action d'un acide gazeux, tel que l'acide chlorhydrique, sur une base gazeuse, telle que l'ammoniaque, soit que ces deux corps soient pris sous forme gazeuse, soit qu'on opère sur leur dissolution. En un mot, les mêmes phénomènes se manifestent dans tout système salin homogène, pourvu que l'on évite certaines conditions spéciales

d'insolubilité ou de volatilité, capables de déterminer des phénomènes accessoires, en détruisant l'homogénéité du système.

2. Examinons maintenant ce qui se passe dans les réactions éthérées. Faisons réagir, par exemple, l'alcool ordinaire sur l'acide acétique, ces deux corps étant susceptibles de se mélanger en toutes proportions entre eux et avec les produits de leur réaction. Les deux corps se combinent peu à peu, avec une grande lenteur, et suivant des lois progressives qui ont été exposées dans la seconde partie; mais la réaction opérée entre 1 équivalent d'acide et 1 équivalent d'alcool ne va jamais jusqu'à les combiner complétement. Elle s'arrête longtemps avant que ce terme soit atteint, parce qu'elle est limitée par l'action de l'eau produite dans la combinaison, laquelle tend à décomposer l'éther déjà formé. Cette décomposition réciproque d'un éther neutre par l'eau, dans un système homogène, représente un ordre d'effets tout à fait dissemblable de ceux qui se passent dans la réaction de la potasse sur l'acide acétique.

3. Si l'on élimine l'eau, la réaction d'un acide sur un alcool, à équivalents égaux, peut aller jusqu'au bout, de même que la réaction d'un acide sur une base. Mais, dans les conditions ordinaires, l'eau intervenant, l'éthérification s'arrête à une certaine limite. La limite de la réaction est fixée par des conditions déterminées : elle est à peu près indépendante de la température et de la pression, pourvu que le système demeure liquide; elle est même presque indépendante de l'état de dissolution dans un menstrue incapable d'agir sur quelqu'un des composants du système.

4. Au contraire, la limite de la réaction n'est pas la même dans un système gazeux que dans un système liquide: la combinaison entre l'acide et l'alcool va d'autant plus loin que l'état de dilatation du système est plus considérable. Autrement dit, l'action décomposante de l'eau sur

l'éther neutre est atténuée par la dilatation, plus rapidement que l'action composante de l'acide sur l'alcool.

5. Jusqu'ici nous avons envisagé d'une manière générale l'action réciproque de 1 équivalent d'alcool sur 1 équivalent d'acide. Cette action est modifiée par la présence, soit d'un excès d'acide ou d'alcool, composants primitifs, soit d'un excès d'eau ou d'éther neutre, produits de la réaction. Ce n'est pas tout : d'après les idées généralement répandues sur l'éthérification, avant nos recherches, on serait porté à croire que les affinités entre les divers acides et les divers alcools ne s'exercent pas de la même manière et n'arrivent pas à la même limite. Il y a là tout un ensemble nouveau de conditions d'équilibre dans l'exercice des affinités chimiques; nous en avons abordé l'étude dans la quatrième partie.

6. Un premier fait s'est offert tout d'abord à notre observation. Ayant fait réagir à équivalents égaux divers acides monobasiques et divers alcools monoatomiques, nous avons trouvé que la quantité d'éther neutre formé, c'est-à-dire la limite, variait extrêmement peu, quelles que fussent les diversités d'équivalents, de volatilité, de solubilité, bref, de propriétés physiques et chimiques, entre ces acides et ces alcools. Cette proportion demeure constamment comprise entre 60 et 70 centièmes; elle oscille autour des $\frac{2}{3}$ de 1 équivalent.

La même relation s'étend aux corps polyatomiques. En effet, la quantité d'acide neutralisée dans la réaction de 1 équivalent d'acide monobasique sur 1 équivalent d'un alcool polyatomique (glycérine, glycol, érythrite) demeure comprise dans les mêmes limites que s'il s'agissait d'un alcool monoatomique. Il en est encore de même de la proportion d'acide bibasique (1) ou tribasique neutralisée par un alcool monoatomique ou polyatomique.

(1) Sauf certaines réserves relatives à l'acide sulfurique. *Voir* p. 264.

En résumé, *les proportions équivalentes d'un acide et d'un alcool qui entrent en combinaison, ces deux corps étant mis en présence à équivalents égaux, sont presque indépendantes de la nature spéciale de l'acide et de l'alcool.*

Nous disons *presque* et non *absolument*, parce que les expériences comparatives faites sur des systèmes métamères, c'est-à-dire sur des systèmes pondéralement identiques et dont les propriétés physiques sont aussi comparables que possibles, ne conduisent pas exactement à la même limite, mais à des valeurs très-voisines les unes des autres.

7. La relation ainsi entendue est tout à fait générale: non-seulement elle s'applique au cas où l'acide et l'alcool sont à équivalents égaux, mais elle se vérifie, d'après nos expériences, quelles que soient les proportions relatives d'acide et d'alcool mis en présence et quelles que soient les propriétés de ces acides et de ces alcools. Elle est également vraie, quelles que soient les quantités d'eau ou d'éther neutre ajoutées au système.

En général, *dans un système formé d'acide, d'alcool, d'éther neutre et d'eau, suivant des proportions quelconques, la limite de la réaction dépend presque exclusivement des rapports qui existent entre les équivalents de ces divers corps : elle est à peu près indépendante de leur nature individuelle.*

La même relation détermine la limite totale de la réaction, non-seulement dans un système qui renferme un acide et un alcool, mais encore dans un système qui renferme plusieurs acides et plusieurs alcools. Dans ce cas, on compare la somme des équivalents des acides à la somme des équivalents des alcools d'une part, et, d'autre part, à la quantité totale ou limite d'acide neutralisé au moment de l'équilibre.

C'est là une loi fondamentale qui ramène la statique des réactions éthérées de la chimie organique aux équivalents,

c'est-à-dire à la même donnée essentielle que les réactions salines de la chimie minérale.

II.

Entrons maintenant plus avant dans la discussion des conditions d'équilibre qui déterminent la formation et la décomposition des éthers, selon les proportions de l'acide, de l'alcool, de l'eau et de l'éther neutre. Ce sont là des conditions d'autant plus caractéristiques qu'elles s'appliquent à un partage opéré dans des systèmes homogènes et qui demeurent tels pendant toute la durée des réactions.

1. *Si l'on met en présence de 1 équivalent d'acide plusieurs équivalents d'alcool,* la quantité d'éther s'accroît avec le nombre d'équivalents d'alcool, bien qu'un seul équivalent puisse entrer en réaction. L'alcool agit ici tout autrement que ne pourrait le faire un dissolvant étranger à la réaction, puisque ce dernier corps ne modifie pas sensiblement la limite. L'accroissement qui résulte de la prédominance de l'alcool s'opère d'une manière continue et sans sauts brusques. L'acide se rapproche ainsi indéfiniment de l'état de combinaison totale, parce que l'excès d'alcool tend à atténuer l'influence antagoniste de l'eau. L'expérience prouve que la quantité d'acide qui ne se combine pas, en présence d'un excès d'alcool, est à peu près en raison inverse de la quantité totale d'alcool.

Si, au contraire, la quantité d'alcool est inférieure à 1 équivalent, la quantité absolue d'éther formé diminue nécessairement. Cette dernière quantité tend alors à demeurer proportionnelle au poids de l'alcool employé, depuis $\frac{1}{2}$ équivalent d'alcool, jusqu'à une quantité d'alcool extrêmement faible : ce qui exprime que durant cet intervalle les effets des affinités mises en jeu dans la formation d'un éther tendent à demeurer proportionnelles à la plus petite des masses chimiques qui entrent en réaction. Cependant la proportion n'est pas absolument rigoureuse, car le sys-

tème se rapproche peu à peu d'un état d'éthérification complète de l'alcool, à mesure que celui-ci tend vers une quantité nulle dans le système. En d'autres termes, une trace d'alcool, en présence d'un acide, s'éthérifie pour ainsi dire entièrement.

Les acides polybasiques et les alcools polyatomiques se comportent, sous ces divers points de vue, exactement comme les alcools monoatomiques.

Les énoncés précédents s'appliquent à tous les mélanges possibles d'alcool pur et d'acide pur; mais ils sont destinés surtout à mettre en évidence l'influence de l'alcool sur l'éthérification. Pour manifester l'influence de l'acide sur la même série de réactions, il est nécessaire de se placer au point de vue inverse.

2. *Un équivalent d'alcool étant mis en présence de plusieurs équivalents d'acide,* la quantité d'alcool éthérifié s'accroît avec la proportion d'acide. Les systèmes tendent ainsi d'une manière continue et sans sauts brusques vers une éthérification complète, parce que l'influence antagoniste de l'eau est de plus en plus détruite par la présence d'un excès d'acide. L'influence de l'acide s'exprime en disant que la quantité d'alcool qui ne se combine pas, en présence d'un excès d'acide, est à peu près en raison inverse de la quantité totale d'acide.

En envisageant les systèmes dans lesquels 1 équivalent d'alcool se trouve en présence d'une proportion d'acide inférieure à 1 équivalent, on reconnaît que la quantité d'éther formé doit décroître, et décroît en effet, de plus en plus. Au-dessous de $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide, et jusqu'à une proportion d'acide très-faible, le poids de l'éther demeure pour ainsi dire proportionnel au poids de l'acide, ce qui exprime encore que dans cet intervalle les effets des affinités tendent à demeurer proportionnels à la plus petite des masses chimiques réagissantes. Mais cette proportionnalité n'est pas absolument rigoureuse, l'acide tendant lentement vers une

combinaison totale, à mesure que son poids se rapproche de zéro. Autrement dit, une trace d'acide en présence d'un alcool se combine à peu près complétement.

3. Si l'on compare les systèmes dans lesquels 1 équivalent d'alcool se trouve en présence de 1 ou de plusieurs équivalents d'acide, à ceux dans lesquels 1 équivalent d'acide se trouve en présence de 1 ou plusieurs équivalents d'alcool, on reconnaît d'abord que le système formé à équivalents égaux est celui qui fournit le moins d'éther neutre, c'est-à-dire celui dans lequel l'influence décomposante de l'eau s'exerce avec le plus d'énergie : résultat facile à prévoir, puisque cette influence ne se trouve atténuée ni par la présence d'un excès d'acide, ni par la présence d'un excès d'alcool.

Ce n'est pas tout : l'accroissement dans la quantité d'éther formé est un peu plus rapide pour un certain excès d'acide que pour un excès équivalent d'alcool, ce qui accuse l'influence prépondérante de l'acide sur l'éthérification. Cependant cette prépondérance n'est pas très-prononcée, c'est-à-dire que l'influence chimique d'une certaine masse d'alcool sur la formation d'un éther neutre est à peu près la même que l'influence chimique d'une masse équivalente d'acide. Des relations semblables s'appliquent également aux acides monobasiques et polybasiques, agissant sur les alcools monoatomiques.

4. Au contraire, un alcool polyatomique, mis en présence de plusieurs équivalents d'acide, se comporte autrement qu'un alcool monoatomique. En effet, la quantité d'acide éthérifié continue à augmenter, même au delà de 1 équivalent, et pendant un certain intervalle. Ce résultat pouvait être prévu, puisque l'affinité d'un alcool triatomique, tel que la glycérine, par exemple, pour un acide, exige 3 équivalents d'acide, au lieu d'un seul, pour être satisfaite. Mais il est à peu près certain, d'après les faits observés, que l'on trouverait dans la réaction de la glycé-

rine sur les acides des relations comparables à celles de la réaction de l'alcool ordinaire sur les mêmes acides, si l'on prenait comme unité de comparaison 3 équivalents d'acide, au lieu d'un seul équivalent.

5. Les généralités précédentes expriment le rôle de l'acide et de l'alcool, c'est-à-dire celui des deux composants primitifs, sur l'éthérification : tous deux tendent à la rendre plus facile. Nous allons maintenant examiner séparément le rôle des deux produits de la réaction, c'est-à-dire celui de l'eau et de l'éther neutre; tous deux tendent à entraver l'éthérification.

Commençons par l'éther neutre, envisagé indépendamment de l'autre produit de la réaction, autrement dit indépendamment de l'eau. Dans cette circonstance, l'éther neutre intervient par sa présence et non par les produits possibles de sa décomposition.

En faisant agir 1 *équivalent d'acide sur* 1 *équivalent d'alcool, en présence d'un excès d'éther neutre anhydre,* la proportion d'acide éthérifié diminue, et cette diminution s'accroît d'une manière continue avec la proportion d'éther neutre. Si la proportion d'éther est très-grande, la combinaison de l'acide avec l'alcool tend à devenir nulle. Ces faits signifient que la préexistence de l'éther neutre diminue de plus en plus l'influence des affinités qui déterminent la formation d'une nouvelle proportion de ce même éther neutre. Ajoutons dès à présent que l'influence d'un certain excès d'éther neutre (jusqu'à $\frac{1}{2}$ équivalent), pour diminuer la quantité d'acide éthérifié, ne diffère pas beaucoup de l'influence de l'excès équivalent d'eau (jusqu'à $\frac{1}{2}$ H^2O^2).

6. Indiquons maintenant *le rôle de l'eau dans la formation des éthers*. Soit 1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide, en présence d'une certaine quantité d'eau. La combinaison s'opère; mais la proportion d'éther diminue, à mesure que l'eau augmente, sans cependant jamais devenir nulle, quel que soit l'excès d'eau employée. Ce décroissement

a lieu d'une manière continue, et sans sauts brusques, suivant une progression qui varie beaucoup plus lentement que le nombre d'équivalents d'eau introduits dans le système. L'influence de la masse chimique de l'eau en excès sur les 2 équivalents nécessaires à la réaction est ici manifeste. On signalera plus loin quelques autres caractères généraux de cette même réaction, en parlant des phénomènes réciproques, c'est-à-dire de la décomposition des éthers par l'eau.

Si l'on fait réagir soit 1 équivalent d'alcool sur plusieurs équivalents d'acide, en présence de l'eau, soit 1 équivalent d'acide sur plusieurs équivalents d'alcool, toujours en présence de l'eau, les phénomènes conservent dans les deux cas la même signification générale; c'est-à-dire que si l'on envisage une série de systèmes, dans lesquels l'acide et l'alcool sont en rapport constant, tandis que l'eau varie, la quantité d'éther formé diminue d'une manière continue, à mesure que l'eau augmente.

7. Supposons 1 équivalent d'acide ou d'alcool mélangé avec une certaine quantité d'eau, puis mis en présence de diverses proportions de l'autre composant, c'est-à-dire de l'alcool dans un cas, de l'acide dans l'autre cas : ici la quantité d'éther formé s'accroît avec le nombre d'équivalents d'acide ou d'alcool excédant. Dans tous les cas la proportion d'éther formé est la plus petite possible, quand on opère à équivalents égaux.

Les systèmes qui renferment un excès d'alcool donnent des limites constamment plus faibles que ceux qui renferment un excès équivalent d'acide : la différence augmente, à mesure que la proportion d'eau devient plus considérable; l'influence prépondérante de l'acide sur l'éthérification s'accuse ainsi de plus en plus.

8. Jusqu'ici l'on retrouve dans l'éthérification, opérée en présence de l'eau, les mêmes caractères généraux qui ont été signalés ci-dessus dans la réaction opérée en l'absence de

l'eau ; mais voici des particularités nouvelles et caractéristiques.

Si la proportion de l'un des deux corps, acide ou alcool, décroît indéfiniment, la quantité de ce corps qui s'éthérifie sous l'influence d'un équivalent d'alcool (ou d'acide) tend vers une limite qui ne répond pas à la combinaison totale, mais qui dépend de la proportion constante d'eau, en présence de laquelle la réaction s'opère.

9. En examinant divers systèmes dans lesquels le rapport entre l'alcool et l'eau est maintenu constant, tandis que l'acide varie, nous trouvons que les quantités relatives d'acide éthérifiées (la proportion d'acide demeurant inférieure à celle qui répond à l'équivalent de l'alcool) diffèrent moins les unes des autres que dans les systèmes où l'eau n'existe pas tout d'abord. Plus la proportion d'eau est considérable, plus l'écart entre les quantités extrêmes d'éther formé diminue.

A partir de 8 doubles équivalents d'eau environ, pour 1 équivalent d'alcool, la proportion relative d'éther formé devient presque constante; en d'autres termes, *le poids de l'éther formé est à peu près proportionnel au poids de l'acide, dans les systèmes dilués*. La proportionnalité devient sensiblement rigoureuse dans les systèmes très-étendus, tels que ceux qui renferment 23 à 48 doubles équivalents d'eau (H^2O^2) pour 1 équivalent d'alcool. C'est là une relation extrêmement simple : elle signifie que dans une liqueur diluée la masse chimique de l'éther, c'est-à-dire du produit de la réaction, devient proportionnelle à la masse de l'acide qui lui donne naissance. La relation est d'autant plus manifeste que les liqueurs sont plus étendues, parce que la quantité d'éther formée dans ces circonstances n'est pas assez considérable pour modifier sensiblement la composition initiale des systèmes.

Tels sont les principaux phénomènes qui s'observent lorsque l'on étudie l'équilibre de combinaison dans les

systèmes formés à l'origine d'alcool, d'acide et d'eau.

10. Pour compléter ces généralités, nous allons énoncer en peu de mots les phénomènes qui règlent l'équilibre de décomposition, dans les systèmes formés à l'origine d'éther neutre et d'eau. Ces phénomènes sont compris implicitement dans les énoncés précédents; mais il ne paraît pas inutile de les formuler expressément.

La décomposition d'un éther neutre par l'eau et la combinaison d'un alcool avec un acide sont deux phénomènes réciproques : si deux systèmes, l'un formé d'éther et d'eau, l'autre d'acide, d'alcool et d'eau, sont équivalents, les deux systèmes tendent vers deux limites complémentaires. Par exemple, le système formé par un acide et un alcool, à équivalents égaux, tendant vers une limite telle que les *deux tiers* de chacun de ces corps demeurent combinés, le système équivalent formé par 1 équivalent d'éther neutre et un double équivalent d'eau, $H^2 O^2$, tendra nécessairement vers une limite telle qu'*un tiers* de l'éther et un tiers de l'eau disparaissent, avec formation d'alcool et d'acide. Ceci étant posé, il est évident que la décomposition des éthers par l'eau obéit précisément aux lois réciproques de la combinaison des acides avec les alcools.

Rappelons d'abord que cette décomposition se produit suivant des proportions équivalentes sensiblement constantes, quels que soient les éthers mis en jeu, et déterminées presque exclusivement par les quantités équivalentes de ces éthers, de l'eau, de l'alcool et de l'acide.

Si l'on fait agir sur 1 équivalent d'éther neutre des proportions d'eau croissantes, la quantité d'éther décomposé augmente sans cesse et d'une manière continue, sans cependant devenir égale à l'éther total, même en présence d'une très-grande quantité d'eau. Lorsque cette quantité est suffisamment considérable, la masse de l'eau qui disparaît, par suite de la décomposition, tend à devenir proportionnelle à la masse de l'éther mis en réaction, c'est-à-dire

la plus petite des masses chimiques mises en réaction. Cette proportionnalité, d'ailleurs, n'est point tout à fait rigoureuse, car elle tend vers l'égalité, c'est-à-dire vers une décomposition complète, pour une quantité d'eau infinie : en d'autres termes, une trace d'éther neutre se détruit à peu près complétement en présence de l'eau.

Si nous envisageons maintenant les systèmes dans lesquels la proportion d'eau est peu considérable et inférieure à celle (H^2O^2) qui équivaut à 1 équivalent d'éther, nous trouverons que la quantité d'éther décomposé est sensiblement proportionnelle à l'eau mise en réaction. Cette proportionnalité n'est point absolue et se rapproche de plus en plus d'une combinaison totale de l'eau avec l'éther mis en présence : en d'autres termes, l'eau, en présence d'un éther neutre, est sollicitée de plus en plus à entrer en réaction, à mesure que la masse de l'éther augmente. Une trace d'eau décompose une quantité pour ainsi dire équivalente d'éther en acide et en alcool. Ici encore la plus petite des masses chimiques exerce une réaction d'abord proportionnelle à son poids, mais qui tend à devenir complète, à mesure que cette masse devient moins considérable.

La réaction de l'eau sur un éther est diminuée, soit par la présence d'un excès d'alcool, soit par la présence d'un excès d'acide, sans cesser toutefois d'obéir aux relations générales qui viennent d'être signalées. La décomposition la plus grande possible s'observe lorsqu'il n'y a excès d'acide, ni excès d'alcool.

Tels sont les résultats généraux de nos expériences.

Elles introduisent, si je ne me trompe, quelques données nouvelles dans la statique chimique.

On sait que Berthollet avait cherché à ramener la formation et la décomposition des combinaisons à des principes purement mécaniques et indépendants de toute no-



tion spéciale d'affinité. Il s'était attaché à mettre en lumière l'influence des conditions dépendantes de la cohésion, telles que l'insolubilité, la cristallisation, la volatilité, etc., et il en avait déduit les phénomènes d'équilibre qui doivent se produire, toutes les fois que quelque séparation peut s'opérer dans un système déterminé. Mais qu'arrive-t-il dans un système homogène et qui demeure tel pendant toute la durée des réactions? Comment s'opère alors le partage entre les divers corps susceptibles d'exercer une réaction réciproque? L'incertitude qui règne aujourd'hui dans les idées des chimistes, relativement à l'état des sels dans une dissolution, montre combien la science est encore peu avancée à cet égard.

Berthollet, pour ne pas remonter plus haut, supposait que « les parties des sels exercent d'une manière égale leur action réciproque, » c'est-à-dire que chaque acide (ou chaque base) avait « dans l'action une part déterminée par sa capacité de saturation et par sa quantité (1), » Gay-Lussac, après avoir partagé cette opinion (2), l'avait abandonnée pour admettre « qu'au moment du mélange, avant toute séparation, il y a un véritable pêle-mêle entre les acides et les bases, c'est-à-dire que les acides se combinent indifféremment avec les bases et réciproquement (3). » Cependant la plupart des chimistes inclinent à penser que les bases les plus fortes tendent à s'unir de préférence avec les acides les plus forts; cette notion de force relative pouvant être définie, en l'état actuel de la science, par les quantités de chaleur dégagées dans l'acte de la combinaison. Mais aucune de ces opinions ne repose sur des expériences précises. C'est ici le lieu de rappeler les résultats établis par M. Bunsen, relativement à la combustion de deux gaz

---

(1) *Essai de Statique chimique*, t. I, p. 102 et 16 (1803).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. XXX, p. 291 (1825).
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. LXX, p. 431 (1839).

par une proportion d'oxygène insuffisante (1). Dans cette condition, l'oxygène se partage entre les deux gaz suivant un rapport simple. Si l'on fait varier d'une manière continue la proportion relative des deux gaz combustibles, le partage s'opère encore suivant le même rapport pendant quelque temps; puis il éprouve une variation brusque : d'où résulte un nouveau rapport, simple comme le premier. Bref, la composition du mélange combustible variant d'une manière continue, le partage de l'oxygène s'opère suivant des rapports simples et discontinus. Ces résultats sont d'un haut intérêt; mais il est facile de voir qu'ils ne s'appliquent qu'à un cas particulier. En effet, dans la combustion d'un mélange gazeux, l'équilibre s'établit d'une manière brusque, et les produits sont soustraits aussitôt par le refroidissement à la possibilité de toute réaction ultérieure. Ce sont là des conditions toutes spéciales et exceptionnelles dans l'étude des systèmes homogènes.

J'ai entrepris l'étude de la formation des éthers, parce qu'elle m'a paru réaliser des conditions tout à fait différentes et pour ainsi dire opposées aux précédentes. Ici, en effet, les réactions sont lentes, progressives, et les produits demeurent continuellement en présence et conservent leur aptitude à réagir les uns sur les autres. La lenteur des réactions communique d'ailleurs aux produits une stabilité relative qui permet de les isoler dans l'état même où ils existent au sein du système, condition éminemment favorable à l'examen du phénomène, et qui fait défaut dans l'étude des dissolutions salines. Ces conditions étant posées, on peut formuler en peu de mots les résultats auxquelles elles donnent lieu.

Entre l'acide et l'alcool, d'une part, l'éther neutre et l'eau, d'autre part, s'établit un état d'équilibre. Les deux premiers corps tendent à se combiner, et les deux derniers

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 344 (1853).

tendent à entrer dans une réaction inverse. Cet équilibre, qui ne saurait déterminer l'union de plus d'un équivalent d'alcool à chaque équivalent d'acide, varie suivant les masses relatives des quatre composants : toutes les fois que l'une d'entre elles augmente, elle produit l'accroissement de la réaction correspondante, et par conséquent la diminution de la réaction inverse. Les variations ont lieu d'une manière continue. En général, toutes les fois que la masse de l'un des composants devient notablement plus petite que les autres, si elle varie seule, les réactions tendent à devenir proportionnelles à la plus petite masse; ce qui s'explique parce que c'est la seule des deux qui puisse tendre vers une combinaison complète.

Ce n'est pas tout : en dehors des résultats généraux qui précèdent, l'étude de l'équilibre qui s'établit entre les acides et les alcools révèle une relation nouvelle et qui ne résultait pas des notions reçues jusqu'à présent; c'est celle qui repose sur les équivalents. En effet, nous avons prouvé que la proportion d'éther formé, ou subsistant, dans les systèmes les plus divers, est pour ainsi dire indépendante de la nature individuelle des acides et des alcools qui concourent à former ces systèmes. Les idées d'affinités particulières et individuelles, auxquelles on était accoutumé à faire jouer un si grand rôle dans l'éthérification, font place dès lors à une notion très-simple, très-générale, fondée essentiellement sur les équivalents. La statique des réactions éthérées rentre ainsi dans la même loi fondamentale que la statique des réactions minérales, malgré les différences essentielles qui résultent du rôle du temps et de l'intervention de l'eau dans les conditions d'équilibre, double circonstance caractéristique des réactions organiques.

SUR LA DIAGNOSE DES ALCOOLS;

Par M. BERTHELOT.

Parmi les conséquences que l'on peut tirer de nos recherches sur la formation des éthers, il en est une que je crois utile de signaler; car elle permet de fixer l'équivalent d'un alcool et de déterminer, dans une certaine mesure, le degré de son atomicité.

Nous avons montré en effet que les divers alcools s'unissent aux acides suivant des proportions à peu près fixes et qui dépendent principalement des équivalents. Si l'on fait réagir, par exemple, équivalents égaux d'un alcool et d'un acide, la proportion limite d'acide neutralisé sera comprise en général entre 65 et 70 centièmes du poids total de l'acide. Ce résultat s'applique également aux alcools monoatomiques et polyatomiques. Réciproquement, s'il s'agit de déterminer l'équivalent d'un alcool, il suffira de faire réagir sur un équivalent d'acide divers poids de cet alcool et de chereher quel est celui qui donne lieu à une neutralisation d'acide comprise entre 65 et 70 centièmes. Ce poids représentera l'équivalent de l'alcool, ou un nombre très-voisin de cet équivalent. Cette méthode n'est pas destinée à déterminer avec une précision absolue la valeur numérique d'un équivalent; mais elle permettra de décider aisément entre deux formules dont l'une serait, par exemple, double de l'autre, et telles, que la dernière conduirait à déclarer l'alcool monoatomique, tandis que la première exprime qu'il est diatomique. Citons quelques exemples s'appliquant à des cas connus et qui ne laissent aucune incertitude.

L'analyse du glycol conduit à la formule
brute.......................... $C^2H^3O^2$;

il s'agit de savoir si cette formule est la véritable, ou bien si elle doit être doublée $C^4H^6O^4$.

Nous prenons 1 équivalent d'acide acétique $= 60$

et un poids de glycol exprimé par la formule la plus élevée.................. $= 62$

et nous chauffons le tout vers 150 degrés, jusqu'à ce que la limite de saturation soit atteinte. Si 62 parties de glycol expriment 1 équivalent, nous devons trouver que 65 à 70 centièmes de l'acide (c'est-à-dire 40 à 42 parties sur $60 = 1$ équivalent) ont été saturés. Au contraire, si 62 parties de glycol expriment 2 équivalents, le poids d'acide saturé sera voisin de 80 centièmes. L'expérience indique 68,8 centièmes (c'est-à-dire 41,3 sur $60 = 1$ équivalent).

Soit encore l'érythrite; l'analyse conduit à la formule brute..... $C^4H^5O^4$;

il s'agit de décider entre cette formule, la formule double......... $C^8H^{10}O^8$

et la formule triple............... $C^{12}H^{15}O^{12}$.

Prenons 1 équivalent d'acide acétique.. $= 60$

et un poids d'érythrite représenté par la seconde formule, par exemple.. $= 122$

Quand la limite est atteinte, nous trouvons que la proportion d'acide nentralisé s'élève aux 69 centièmes du poids total de l'acide: ce nombre indique que la formule $C^8H^{10}O^8$ exprime 1 équivalent d'érythrite. Si nous avions fait agir sur 60 parties d'acide le poids d'alcool correspondant à $C^4H^5O^4 = 61$ parties, nous aurions trouvé la proportion d'acide neutralisée beaucoup plus faible. Au contraire, si nous avions pris le poids correspondant à $C^{12}H^{15}O^{12} = 183$ parties, nous aurions trouvé une saturation plus forte et voisine de 75 centièmes.

Ce genre d'épreuves s'applique en général aux alcools, pourvu qu'ils ne soient pas susceptibles de présenter des phénomènes spéciaux de déshydratation ou d'hydratation

qui troublent l'équilibre. C'est malheureusement ce qui arrive avec la plupart des principes sucrés : la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$, se change en mannitane, $C^{12}H^{12}O^{10}$, et la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, en glucosane, $C^{12}H^{10}O^{10}$, lors de leur combinaison avec les acides. Réciproquement la mannitane et la glucosane, dès qu'elles sont en présence de l'eau, tendent à repasser à l'état de mannite et de glucose. De là des phénomènes spéciaux qui changent les conditions normales de l'équilibre. Mais en dehors de cette exception qui s'explique d'elle-même, la méthode que je signale ici fournit un contrôle pour l'équivalent des alcools, et ce contrôle est d'autant plus net qu'il est tiré de leur fonction fondamentale.

MÉTHODES NOUVELLES POUR APPRÉCIER LA PURETÉ DES ALCOOLS ET DES ÉTHERS;

Par M. BERTHELOT.

On sait que lorsque les alcools et les éthers ont été purifiés avec soin par distillation et dessiccation, on manque jusqu'ici, dans la plupart des cas, de moyen de contrôle. En voici quelques-uns qui résultent de mes recherches :

1° Je rappellerai pour mémoire qu'un éther composé, s'il est pur, doit pouvoir être décomposé par un alcali, en saturant un poids équivalent de cet alcali. Ceci permet, comme je l'ai établi il y a près de dix ans, de ramener l'analyse des éthers et des composés analogues à un essai alcalimétrique, fondé sur l'emploi d'une solution titrée de baryte.

2° L'emploi de la même liqueur permet de reconnaître et de doser la présence de quantités, même très-petites, d'éthers composés dans un alcool ou dans un éther simple (1).

(1) Pourvu que ces corps ne soient pas altérables par les alcalis.

Il suffit d'enfermer dans un matras 10 centimètres cubes d'une solution titrée de baryte et un poids connu du corps que l'on veut éprouver. On chauffe pendant une centaine d'heures à 100 degrés : si l'alcool est pur, comme il arrive le plus souvent avec l'alcool ordinaire, le titre de la baryte ne change pas. On trouve au contraire que l'alcool amylique renferme presque toujours une petite quantité d'éthers composés. Il en est de même de l'éther ordinaire, même après digestion sur un lait de chaux.

Le glycol préparé par les méthodes ordinaires et rectifié à point fixe se montre comme particulièrement impur. J'y ai manifesté jusqu'à 22 pour 100 d'acide acétique combiné, ce qui répond à 40 pour 100 de glycol monacétique. C'est un fait qui a dû donner lieu à plus d'une erreur et dont il est bon de prévenir les chimistes qui s'occupent de cette curieuse substance.

Pour reconnaître la présence d'un éther neutre dans un alcool, sans le doser, il suffit de chauffer cet alcool avec 2 fois son volume d'eau à 150 degrés pendant 20 heures. L'éther neutre se change en grande partie en acide.

3° La présence d'un acide libre dans un alcool ou dans un éther est trop facile à déceler et à doser par la baryte pour m'y arrêter. Les éthers formiques, par exemple, sont toujours acides ; mais, par exception, leur décomposition est trop prompte pour permettre de doser exactement l'acide libre. Les autres éthers se prêtent au contraire à des dosages précis de l'acide libre qu'ils peuvent renfermer.

4° La présence d'une petite quantité d'eau dans un éther neutre peut être reconnue en chauffant cet éther à 150 degrés pendant 20 à 30 heures : l'eau décompose une quantité presque équivalente d'éther en acide et en alcool. On dose alors l'acide par la solution titrée de baryte. En soumettant à cette épreuve l'éther acétique, purifié avec grand soin par les méthodes ordinaires, on voit qu'il retient opiniâtrément un centième d'eau qu'il est fort difficile de lui enlever.

5° La présence d'une petite quantité d'eau dans un alcool pourrait être également accusée en mêlant cet alcool avec un éther composé rigoureusement anhydre et éprouvé comme ci-dessus. On chauffe alors vers 150 degrés, pendant 20 à 30 heures. Si l'alcool est anhydre, le mélange ne doit pas devenir acide.

6° La présence d'une petite quantité d'alcool dans un éther neutre et anhydre, dans l'éther acétique par exemple, peut être décelée en chauffant cet éther avec un poids connu d'acide acétique très-pur. Pour peu que cet éther renferme d'alcool, le titre de l'acide diminuera.

SUR QUELQUES CARACTÈRES DES ALCOOLS;

Par M. BERTHELOT.

L'étude de la formation des éthers conduit à des notions nettes et précises, propres à caractériser la fonction chimique des alcools. Les alcools véritables, en effet, ceux que tous les chimistes reconnaissent comme tels, s'unissent directement avec les acides : la combinaison s'opère d'une manière lente, mais régulière ; elle a lieu même en présence d'une grande quantité d'eau ; enfin, elle obéit à des proportions fixes qui dépendent principalement de l'équivalent des acides et des alcools, et non de leurs affinités particulières. Ce sont là des phénomènes aussi généraux et aussi nécessaires que ceux qui caractérisent la combinaison saline.

J'ai pensé qu'il était utile de soumettre aux mêmes épreuves diverses substances neutres, choisies dans les principaux groupes organiques, les unes analogues aux alcools, les autres fort différentes. Ce sont :

1° Un acétone, l'acétone ordinaire ;

2° Deux aldéhydes, l'aldéhyde éthylique et l'aldéhyde campholique (camphre) ;

3° Un éther simple, l'éther ordinaire;

4° Deux hydrates qui présentent certaines analogies avec les alcools, la terpine (hydrate d'essence de térébenthine) et la saligénine ;

5° Un composé complexe comparable à un éther mixte, la salicine ;

6° Enfin deux phénols, c'est-à-dire deux corps présentant certaines propriétés des alcools, le phénol ordinaire, et le thymol.

Voici les résultats :

I. Acétone très-pur, $C^6H^6O^2$......	44,4	1,0 éq.	118 h. vers 180°
Acide acétique..............	55,6	1,2 »	

1 gr. du mélange sature, avant l'expér.: baryte normale.. 61cc,9
Après l'expérience.............................. 61cc,8

Il n'y a donc pas formation d'une combinaison comparable à un éther.

II. Aldéhyde pur..............	37,5	1,0 éq.	118 h. vers 180°
Acide acétique............	62,5	1,22 »	

1 gramme sature, avant l'expérience................ 69cc,3
Après l'expérience............................ 78cc,4

Non-seulement il ne s'est pas formé de combinaison stable, mais il y a accroissement d'acidité; ce qui s'explique par une décomposition de l'aldéhyde qui sera signalée plus loin.

III. Aldéhyde campholiq. (camphre)	70,3	1,0 éq.	114 h. vers 150°
Acide acétique............	29,7	1,08 »	

1 gramme sature, avant l'expérience................ 33cc,2
Après l'expérience............................ 33cc,0

Il n'y a donc pas de combinaison comparable à un éther.

IV. L'éther ordinaire, C^4H^5O, chauffé avec l'acide acétique, soit pur, soit hydraté (118 heures vers 180 degrés), donne lieu à une perte d'acidité égale à 4 ou 5 centièmes:

ce qui s'explique, soit par la présence d'un peu d'alcool non éliminé dans les purifications, soit par un commencement de formation d'éther acétique, semblable à celle qui a lieu rapidement au-dessus de 300 degrés, d'après mes anciennes expériences.

V. Terpine, $C^{20}H^{20}O^{4} + 2Aq$...	80,8	1,33 éq.	40 h. vers 80°
Acide acétique............	19,2	1,0 »	

Pas de combinaison stable en proportion appréciable, soit que l'action n'ait pas lieu, soit qu'elle demeure trop lente à 180 degrés; mais l'altérabilité de la terpine ne permet pas de la chauffer à 180 degrés en présence d'un acide.

VI. Saligénine, $C^{14}H^{8}O^{4}$......	63,8	1,0 éq.	40 h. vers 80°
Acide acétique.........	36,2	1,16 »	

Il y a neutralisation de 7 centièmes d'acide (1). La réaction n'était évidemment pas terminée, mais la matière a manqué pour faire une expérience plus prolongée.

On voit ici la saligénine se comporter comme un alcool, ce qui s'accorde avec sa transformation régulière en aldéhyde et en acide. Jusqu'ici on lui avait refusé cette propriété, parce que ce corps éminemment altérable se sépare en eau et en salirétine sous l'influence des acides énergiques.

VII. Salicine, $C^{26}H^{18}O^{14}$	80,0	1,00 éq.	40 h. vers 80°
Acide acétique	20,0	1,08 »	

Il y a neutralisation de 14 centièmes d'acide : ce qui s'accorde avec la théorie générale qui envisage la salicine (glucoside saligénique) comme une sorte d'alcool complexe, susceptible de s'unir aux acides, au même titre que le glycéride monacétique.

(1) Acide total = 100, ce qui s'applique également aux expériences VII, VIII et IX.

VIII. 1. Phénol, $C^{12}H^{6}O^{2}$. . . . . 68,3 | 1,37 équivalent.
Acide acétique. . . . . . . 31,7 | 1,00 »

Au bout de 40 heures vers 160°, acide neutralisé. . 6,1
Au bout de 136 heures (limite). 7,0

2. Phénol. . . . . 72,0 | 1,64 éq. } 114 h. vers 150°
Acide acétique. . . . . . . 28,0 | 1,00 » }

Acide neutralisé. . . . . 9 centièmes.

3. Phénol. . . . . 55,9 | 1,64 équivalent.
Acide benzoïque. . . . . 44,1 | 1,00 »

Au bout de 40 heures vers 160°, acide neutralisé. 25,8
Au bout de 136 heures (limite). 26,7

IX. Thymol cristallisé, $C^{20}H^{14}O^{2}$. 74,0 | 1,13 éq. } 114 h. vers 150°
Acide acétique . . . . 26,0 | 1,00 » }

Acide neutralisé. . . . . 8 centièmes.

Il résulte de ces faits que le phénol et son homologue le thymol s'unissent directement aux acides, à la façon des alcools. Les combinaisons s'arrêtent également à des limites fixes. Mais ces limites sont beaucoup plus faibles pour les phénols que pour les alcools : la proportion neutralisée est trois fois aussi faible avec l'acide benzoïque, dix fois aussi faible avec l'acide acétique. De plus les deux acides expérimentés ont fourni deux limites très-différentes; au contraire les deux phénols diffèrent peu. Il y a là tout un ordre de phénomènes, parallèles à ceux qui se présentent avec les alcools véritables, mais qui paraissent obéir à d'autres lois.

Les faits ci-dessus manifestent entre les phénols et les alcools de nouvelles analogies et de nouvelles différences, analogies et différences qu'il faut joindre à celles qui obligent à envisager les phénols, soit comme une classe spéciale de composés organiques, voisins de la classe des alcools, soit comme un groupe à part dans la classe générale des alcools. D'ailleurs il importe peu au fond de déci-

der entre ces deux manières de voir, dès que la comparaison des faits eux-mêmes est nettement posée : car les classifications et les symboles sont des instruments relatifs et conventionnels dont l'esprit humain se sert pour concevoir les choses.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ALDÉHYDE;

Par M. BERTHELOT.

L'aldéhyde pur, maintenu à 160 degrés pendant cent heures, se décompose complétement. Aucun gaz n'apparaît. Il se forme de l'eau et un produit résineux dont la composition répond sensiblement à un mélange de carbures polymères, $n(C^4H^2)$, analogues ou identiques avec ceux qui dérivent de l'alcool acétylique et du glycol soumis à l'influence du chlorure de zinc.

En même temps prend naissance une petite quantité d'alcool et d'un acide qui paraît être l'acide acétique :

$$2C^4H^4O^2 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4.$$

SUR L'ATTAQUE DU VERRE PAR L'EAU EN PRÉSENCE DES MATIÈRES ORGANIQUES;

Par M. BERTHELOT.

Dans le cours de nos expériences, nous nous sommes préoccupés à diverses reprises de l'attaque du verre de nos vases par l'eau; l'alcali qui en résulte aurait pu troubler nos résultats. Toutefois nous avons prouvé par des faits déjà cités (1re partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 410) que cette influence est négligeable, dans les conditions ordinaires. Elle intervient

seulement dans les systèmes très-étendus et où la proportion d'acide est excessivement faible : dans ces conditions elle peut devenir comparable à la quantité qu'il s'agit de mesurer. Aussi avons-nous renoncé à publier les expériences faites avec des solutions acides trop diluées, pour éviter toute incertitude sur nos résultats. Cependant je crois utile de donner, soit comme contrôle de nos déterminations, soit comme renseignements pour d'autres personnes, les expériences que j'ai faites pour mesurer la quantité d'alcali formée aux dépens du verre, dans certaines conditions définies. J'opérais avec des tubes de verre vert, scellés, remplis de liquide aux trois quarts, et maintenus à une température fixe pendant un temps très-long. Puis je déterminais le titre alcalin ou acide du mélange, au moyen de liqueurs normales convenablement étendues.

Voici les résultats :

I.

Mélanges d'eau et d'alcool.

Nature du mélange.	Conditions de l'expérience.		Quantité d'acide acétique équiv. à l'alcali dissous dans 10^{cc}.
	h	o	milligr
Eau pure...........	22 vers	135	0,8
Eau 90, Alcool 10	66	160-180	0,8
Eau 75, Alcool 25	69	160-180	1,0
Eau 50, Alcool 50	69	160-180	1,0
Eau 10, Alcool 90	48	160-180	Non appréciable.
Alcool absolu	48	160-180	Nulle.

II.

Un mélange formé de 20 parties de glycérine et de 80 parties d'eau est devenu *acide* : l'acidité équivalait

pour 10 centimètres cubes à un demi-milligramme d'acide acétique. Ce fait indique dans la glycérine, même purifiée, la présence de quelque trace, d'ailleurs presque insensible, d'un glycéride.

III.

Mélanges d'eau et d'acides organiques.

Dans cette circonstance on a déterminé la diminution du titre acide.

Nature du mélange.		Conditions de l'expérience.		Proportion d'acide neutralisé.
		h	°	gr
Eau 9,992 Acide acétique 0,008		64	160-180	0,006
Eau 9,895 Acide tartrique 0,105		96	120-140	0,005
Eau 9,80 Acide malique 0,20		22	135	Insensible.
Eau 9,95 Bitartrate de potasse. 0,05		96	120-140	0,010
Eau 9,98 Bitartrate de potasse. 0,02		22	135	0,007

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches sur la solidification et sur l'ébullition; par M. L. Dufour,
Professeur de Physique à l'Académie de Lausanne.

(Extrait par l'auteur) (1).

Les pages qui suivent renferment un résumé de trois

(1) M. Dufour a bien voulu se charger de rédiger lui-même le résumé d'une série de Mémoires qui ont été, à juste titre, très-remarqués des phy-

Mémoires qui ont paru dans les *Archives de la Bibliothèque universelle*. Le premier de ces Mémoires (*sur la congélation de l'eau et sur la formation de la grêle*) a paru en avril 1861; le second (*sur la solidification de quelques corps*), en mai 1861, et le troisième (*Recherches sur l'ébullition des liquides*) en novembre de la même année.

I.

On sait que la congélation de l'eau se produit parfois dans des conditions exceptionnellement basses de température. Ce retard de la solidification est favorisé par un grand calme et par l'absence du contact de l'air. Il se produit aussi, mais plus difficilement et plus rarement, dans les circonstances tout ordinaires. Les ébranlements, l'agitation du liquide, le contact d'un solide, etc., sont les principales causes déterminantes de la solidification de l'eau amenée au-dessous de zéro, tout comme ce sont aussi les principales causes de cristallisation des dissolutions salines sursaturées, du sulfate de soude entre autres.

L'influence d'un contact solide, et du contact de certains solides surtout, se manifeste d'une façon si évidente dans ces solidifications et dans ces cristallisations, qu'il a paru intéressant de rechercher comment se comporterait l'eau *en dehors de tout contact solide* et pendant un refroidissement prolongé au-dessous de zéro. Il était intéressant de voir dans quelle partie du liquide et de quelle manière la solidification commencerait.

Pour que l'eau soit maintenue privée du contact des solides, il faut la placer dans un fluide qui ait la même densité; il faut en outre que ce milieu puisse subir un abaissement de température un peu considérable et qu'il ne soit pas susceptible de former un mélange aqueux. Un mélange

siciens, et dont il n'avait été publié que de très-courts extraits dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. (V.)

de chloroforme et d'huile d'amandes douces ou de chloroforme, d'huile d'amandes douces et d'huile de pétrole convient parfaitement. L'eau y flotte en sphères isolées tout à fait semblables à ces sphères d'huile des célèbres expériences de M. Plateau.

Si, dans ces circonstances, on abaisse la température du mélange, chloroforme et huile, on ne tarde pas à voir le thermomètre au-dessous de zéro sans que l'eau se solidifie. Il est très-rare qu'une sphère gèle à zéro; habituellement, la température baisse à — 4 degrés, — 12 degrés si l'état liquide se maintient. La congélation intervient plus ou moins promptement lorsque la température baisse beaucoup, et, à partir de — 8 à — 10 degrés, les globules gèlent successivement sans qu'il soit facile de distinguer la cause qui détermine le changement d'état et la brusque formation d'une sphère de glace. Les globules les plus petits persistent en général le plus longtemps; à plusieurs reprises, on en a vu encore liquides à — 18 et — 20 degrés.

On sait que l'eau refroidie dans le vide ou une dissolution d'eau froide et sursaturée de sulfate de soude cristallisent très-promptement par les chocs, par l'agitation à l'aide d'une baguette, par la projection de grains de sable, de cristaux, etc. Ces mêmes causes agissent beaucoup moins sûrement sur les globules aqueux de l'expérience ci-dessus décrite. Si l'on introduit une tige de verre dans le mélange et qu'on agite les sphères refroidies, il y a parfois congélation; mais souvent aussi on peut déplacer, déformer violemment la masse aqueuse sans qu'elle change d'état. Si la congélation subite a lieu durant cette déformation, on obtient un glaçon plus ou moins aplati, ellipsoïde, ressemblant à une larme batavique, etc. Le contact d'une tige en fer ou en cuivre a paru généralement plus efficace pour provoquer la congélation que celui d'une baguette de verre. La différence est cependant peu prononcée. En portant des matières réduites en poudre, des sels, en contact avec les glo-

bules refroidis, la congélation ne se produit pas toujours. On a maintes fois introduit *dans* les globules ou fait tomber *à travers* des globules de 5 millimètres de diamètre et à — 8 degrés au moins, des cristaux de chlorure de sodium, de sulfate de potasse, de salpêtre, de sucre, etc., sans que la congélation se produisît. Le contact d'un morceau de glace provoque, au contraire, toujours et immédiatement, le changement d'état.

La solidification donne lieu à des faits particuliers lorsqu'on approche les uns des autres des globules aqueux refroidis au-dessous de zéro. Voici les détails renfermés à ce sujet dans le premier Mémoire :

« Lorsque, dans un mélange au-dessous de zéro, un globule est déjà gelé, on peut, à l'aide d'une tige en verre, l'amener en contact avec d'autres globules chez lesquels l'état liquide subsiste encore, et obtenir alors des effets différents suivant la température et suivant les dimensions des globules. Supposons d'abord que nous ayons des sphères de 3 à 5 millimètres de diamètre et au-dessous de — 6 à — 7 degrés. Le contact du globule gelé avec celui qui est encore liquide provoquera la solidification immédiate de ce dernier qui se transformera en une sphère de glace isolée de la première, ou légèrement en contact par un point de sa surface. On peut, de cette manière, transformer successivement tous les globules flottant dans un mélange en des sphères isolées et solides, d'un blanc laiteux et quelque peu semblables à certains grains de grésil. Si la température est un peu moins basse, de — 3 à — 4 degrés, les résultats seront un peu différents. Le globule liquide, touché par celui qui est déjà solide, gèle, mais en adhérant au premier. Le liquide, qui possède une grande adhésion pour la glace, tend à se répandre sur la sphère solide et se solidifie au moment même. Le second globule s'étale donc partiellement sur le premier et forme une proéminence, une bosselure plus ou moins saillante. On conçoit

que les formes les plus diverses puissent s'obtenir suivant la température et la dimension du second globule, et, si ces deux premières sphères réunies, en partie confondues, viennent en toucher une troisième, une quatrième, etc., dans des conditions semblables, il peut se former des morceaux de glace aux formes les plus bizarres et à contours irrégulièrement arrondis. Ce sont tantôt des agglomérations où l'on distingue les globules soudés ensemble, tantôt des morceaux uniques dont la surface irrégulièrement bosselée et ondulée accuse le mode de formation. Un dernier cas enfin se réalise lorsque la température est voisine de zéro, à — 2, — 1 degré. Les globules encore liquides, mis en contact avec une sphère déjà solide, ne gèlent pas immédiatement dans toute leur masse, mais *coulent* autour de la surface du morceau qui les touche et l'enveloppent d'une couche plus ou moins épaisse, tantôt complète, tantôt incomplète, qui gèle à son tour. Le contact avec un troisième, un quatrième globule amène des résultats semblables. Le moreeau de glace s'accroît par couches plus ou moins entières et peut, de cette manière, beaucoup augmenter de volume. J'ai formé ainsi, à deux reprises, des sphères qui ne s'étaient que légèrement déformées en s'accroissant. La première avait un volume de 4 centimètres cubes à peu près et pesait $3^{gr}, 8$; la seconde était de 7 centimètres cubes et pesait à peu près 6 grammes. En les brisant et en les examinant avec soin, on ne distinguait pas nettement les couches que l'on avait pourtant vues s'ajouter successivement. Elles étaient appréciables cependant.

» On comprend facilement que les trois cas distincts qui viennent d'être décrits ne sont point en réalité séparés par des limites tranchées. Suivant la température, de zéro à — 8 degrés à peu près, on passe insensiblement du troisième au premier et on se figure aisément la variété des résultats possibles. Lorsque les globules sont très-petits, les mêmes phases sont renfermées entre des limites plus

voisines de zéro, et dejà à — 3 degrés on obtient, en les rapprochant, des agglomérations où chacun gèle distinct tout en se soudant aux autres. Si les globules sont très-volumineux, c'est l'inverse. »

La seconde partie du Mémoire renferme un essai de théorie de la grêle, basée sur l'analogie que présentent les grêlons avec les globules de glaces obtenus dans les conditions qui viennent d'être analysées. M. de la Rive (*Traité d'Électricité*, t. III, p. 178) avait déjà nettement émis la pensée que la grêle pourrait bien provenir de gouttes d'eau refroidies dans l'atmosphère au-dessous de zéro et devenant brusquement solides. Les faits obtenus dans les expériences rappelées ci-dessus peuvent être rapprochés de ceux que présentent les grêlons, et l'auteur cherche à montrer leur analogie ou leur identité. Il examine, en citant beaucoup d'observations, ce qui concerne la formation des grêlons, leur constitution intérieure et extérieure, leur suspension dans l'air, etc., et cette étude l'amène à admettre que les grêlons sont dus à une congélation de gouttes d'eau qui ont flotté dans l'air et qui y ont conservé l'état liquide à une température inférieure à zéro. Voici un passage de cette partie du Mémoire :

« Si l'on se représente, dans un air violemment agité et au-dessous de zéro, des globules aqueux plus ou moins volumineux et probablement des flocons de neige, on peut facilement admettre que les divers cas des expériences décrites ci-dessus se produisent. Quelques globules gèlent comme gèlent parfois tout à coup ceux qui flottent dans le mélange huile et chloroforme; ils deviennent alors des noyaux autour desquels d'autres globules encore liquides viendront se heurter et donner lieu aux résultats divers que l'expérience directe nous a permis de réaliser. Si la température est fort au-dessous de zéro, des globules isolés gèleront sans se souder; il pourra se former une multitude de grains isolés qui tomberont distincts les uns des autres. On aura alors certaines

chutes de grésil et de petite grêle plus fréquentes au printemps et en automne, c'est-à-dire dans des saisons où un refroidissement considérable de l'atmosphère est plus possible que durant l'été.

» Si la température de l'air où flottent les globules maintenus aqueux au-dessous de zéro est moins basse, il pourra se produire les deux derniers cas analysés plus haut. Un globule primitivement solide, heurtant d'autres encore liquides, en sera enveloppé, et ainsi se formeront ces couches plus ou moins nombreuses et irrégulières dont les grêlons sont si souvent constitués. Un globule pourra geler en entier et se souder au noyau alors qu'un autre plus grand s'étalera en partie ou formera une couche complète avant d'être tout à fait solide. Ainsi peuvent se former des grêlons bizarres, tels qu'une foule d'observateurs en signalent. On a vu très-souvent des grêlons formés par une agglomération de grains plus petits ; on en a vu avec des proéminences, des bosselures, des cornes ; on en a vu comme des étoiles irrégulières, etc., etc. Toutes ces formes étranges peuvent s'obtenir, on l'a vu, dans le mélange chloroforme et huile, et on conçoit qu'elles se produisent lorsque l'air agité rapproche et entremêle de mille façons diverses les globules déjà gelés avec d'autres qui ne le sont pas et dont les dimensions varient sans doute beaucoup. »

Il était naturel de penser que d'autres substances liquides, placées dans des conditions semblables à l'eau, présenteraient un fait analogue dans leur solidification. Mais il n'a pas été possible, pour beaucoup de corps, de trouver des liquides propres à être choisis comme milieux de suspension.

Soufre. — Le soufre fond et se solidifie vers 115 degrés; mais bien des observateurs cependant en ont vu de petites gouttes liquides au-dessous de cette température. A l'aide de la méthode décrite plus haut, la conservation de l'état liquide s'obtient très-facilement et très-sûrement avec des quantités assez considérables de cette substance. Le soufre

peut être obtenu fondu et en suspension dans une dissolution convenablement concentrée de chlorure de zinc. En laissant le refroidissement intervenir, on voit très-souvent la température arriver au-dessous de 115 degrés avant que la solidification intervienne. Des globules de 6 millimètres de diamètre étaient encore liquides à 50 degrés; des globules plus petits arrivent facilement à l'état liquide jusqu'aux températures ordinaires de 5 à 10 degrés. On peut conserver bien des jours des sphères de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, à l'état liquide, dans le bain de chlorure de zinc, alors que la température est de 110 degrés inférieure à celle de la solidification ordinaire du soufre. Le contact d'un corps solide détermine, en général, la solidification. Lorsque les globules sont passablement refroidis, le changement d'état se produit avec une grande instantanéité. La sphère fluide, mobile, d'un rouge foncé et translucide, se transforme subitement en une masse dure, jaune, opaque, qui tombe au fond du vase par suite de l'augmentation de densité.

Phosphore. — Le phosphore a aussi déjà été vu à l'état liquide au-dessous de sa température ordinaire de solidification (M. Desains). Il peut être soumis à la même méthode que le soufre. Une dissolution de chlorure de zinc, recouverte d'une couche d'huile, convient parfaitement. On peut avoir ainsi des globules de phosphore fondu d'assez grande dimension à 20 degrés; des sphères de 1 à 2 millimètres de diamètre arrivent facilement à zéro. Le contact des corps solides agit comme sur le soufre et sur l'eau.

La naphtaline change d'état vers 79 degrés. Sa densité est à peu près la même que celle de l'eau et, avec des précautions convenables, on peut aussi la maintenir presque suspendue dans le milieu aqueux. Des globules de naphtaline fondue se sont conservés jusqu'à 40 degrés. Le contact d'un solide provoquait immédiatement le changement d'état.

II.

es retards d'ébullition des liquides ont été déjà bien des étudiés et signalés. Dans son troisième Mémoire, ufour rappelle les travaux de MM. Marcet, Magnus, etc., sur les retards d'ébullition de l'eau, puis il un certain nombre d'expériences où ce phénomène se it d'une façon très-prononcée.

Je l'huile de lin est placée dans une capsule de platine hauffée au bain-marie. Lorsque la température atteint à 90 degrés, on laisse tomber dans l'huile quelques gouttes d'eau. Ces gouttes arrivent sur le fond de la capsule et, dans ces circonstances, il n'est pas rare d'en voir qui demeurent immobiles malgré l'accroissement continu de la température. On peut avoir durant quelques minutes et parfaitement calmes de nombreux globules de $\frac{1}{2}$ à 1 millimètre de diamètre à des températures supérieures à 145 degrés. Si l'on vient toucher ces petites gouttes avec un corps solide étranger, elles sont immédiatement le siége d'une violente ébullition, et il se dégage une bouffée de vapeur accompagnée d'un sifflement semblable à celui qui se produit lorsqu'on verse du plomb fondu dans l'eau froide. Plus on dépasse 100 degrés, plus les bulles qui s'échappent à l'ébullition sont petites.

Le même fait peut s'obtenir avec une capsule de cuivre ; il s'obtient aussi et même plus facilement avec des capsules de porcelaine et de verre. L'eau employée n'est ni distillée ni bouillie ; il est préférable cependant de laisser tomber à travers l'huile des gouttes d'eau déjà chauffées de 80 à 90 degrés. Cette eau, en effet, est alors moins dense ; elle tombe moins lourdement dans l'huile et elle est moins capa-ce de briser la couche grasse qui recouvre le fond solide.

Pour étudier le réchauffement de l'eau lorsque ce liquide soustrait au contact des solides, on forme un mélange ssence de girofle et d'huile de lin en proportions con-

venables. Dans ce mélange, l'eau se réunit en sphères plus ou moins grandes et elle flotte en équilibre. L'essence de girofle, telle qu'on la trouve dans le commerce, doit subir une opération préliminaire avant d'être employée. Il faut la chauffer préalablement seule jusque vers 200 degrés. Elle perd, à partir de 90 degrés, une partie plus volatile, devient un peu brune, et après le refroidissement on peut l'utiliser mélangée à l'huile comme milieu de suspension.

Ces expériences ont été faites dans des ballons, dans des capsules de porcelaine ou dans des éprouvettes. Quant à la source de chaleur, il vaut mieux employer la flamme d'alcool ou un bain-marie que la flamme du gaz, qui chauffe trop vivement.

Les précautions convenables étant prises, on peut chauffer le mélange au sein duquel flottent les globules aqueux et suivre la marche ascensionnelle du thermomètre. On ne tarde pas à être frappé de la véritable indifférence du point 100 degrés. Les sphères aqueuses traversent ce degré de température sans éprouver la moindre modification. Ce n'est guère qu'à partir de 110 à 115 degrés qu'on commence à voir des traces d'ébullition se produire. Rarement cette ébullition paraît toute spontanée; beaucoup plus ordinairement, elle résulte d'un contact solide. Il est malheureusement impossible de chauffer sans déterminer des courants dans l'intérieur de la masse liquide; ces courants entraînent les globules aqueux très-mobiles et les amènent tantôt contre les parois, tantôt contre la cuvette du thermomètre. A ces contacts, la vaporisation se produit. On voit une bulle de vapeur se dégager et le globule, plus ou moins diminué, est lancé de nouveau au sein du liquide où il continue à flotter pendant que la température s'élève de plus en plus. Il est bien évident que les sphères les plus volumineuses échappent le plus difficilement au contact des parois ou du thermomètre, et leur conservation dépend, pour une bonne

part, des hasards créés par les courants intérieurs qui les maintiennent éloignées des parois ou qui les y amènent.

Ces expériences ont dû être répétées un très-grand nombre de fois. Sur des centaines de globules aqueux, plus ou moins volumineux, dont la marche a été suivie dans de bonnes conditions, il n'y a eu que rarement des traces d'ébullition entre 100 et 110 degrés. Rien n'est plus ordinaire que d'arriver à 120 et 130 degrés avec des globules qui ont plus de 10 millimètres de diamètre. On a atteint une fois 130 degrés avec une sphère de 18 millimètres (plus de 3 centimètre cubes d'eau). Des sphères de 10 à 12 millimètres arrivent souvent à 140 degrés; des globules de 5 à 6 millimètres à 165 degrés; d'autres de 1 à 3 millimètres à 175 et même 178 degrés, c'est-à-dire à des températures où la force élastique de la vapeur d'eau est de 8 à 9 atmosphères.

Dans ces hautes températures, le contact d'un corps solide produit très-généralement une ébullition brusque, accompagnée de ce bruit de sifflement qu'occasionne une tige de fer rouge plongée dans l'eau froide. Si l'on vient toucher avec une baguette de verre ou de métal un globule de 3 millimètres de diamètre à 140 ou 150 degrés, il se produit, au point de contact, une bulle de vapeur qui se dégage et, en même temps, le globule est repoussé violemment. La haute tension de la petite quantité de vapeur qui se forme est sans doute la cause de cette brusque répulsion. Ces mouvements ressemblent beaucoup à la répulsion instantanée qui succède à l'attraction lorsqu'on approche d'une boule de sureau un bâton de verre électrisé.

Les dissolutions aqueuses de divers sels donnent aussi lieu au retard d'ébullition; mais, à cause de leur plus grande densité, l'essence de girofle et l'huile ne peuvent plus convenir. En fondant dans une capsule du soufre, puis en ajoutant de l'huile ou, ce qui vaut mieux, de l'acide stéarique, on obtient un bain liquide formé de deux cou-

ches inégalement denses. Avec des précautions convenables, des dissolutions concentrées de chlorure de sodium, de sulfate de cuivre, de nitrate de potasse, etc., peuvent être conservées liquides bien au delà de leur température ordinaire d'ébullition, soutenues en équilibre entre le soufre et l'acide stéarique fondus.

La même méthode a été appliquée au chloroforme et à l'acide sulfureux. Une dissolution concentrée et bien propre de chlorure de zinc est amenée au degré de densité nécessaire pour soutenir le chloroforme. Ce dernier corps flotte en sphères isolées et très-limpides au sein de la dissolution renfermée dans une large éprouvette. Le réchauffement se produit par de la vapeur d'eau qui se dégage d'un ballon dans le col duquel l'éprouvette est installée. Lorsque la température atteint 60 degrés, il arrive souvent que des globules de chloroforme fournissent des bulles de vapeur; mais souvent aussi ces globules demeurent parfaitement paisibles malgré la marche ascensionnelle du thermomètre. Ils ne sont le siége d'aucune ébullition et se trouvent bien dans un état liquide instable, car si l'on vient à les toucher avec une pointe métallique, une pointe de bois, etc., ils se transforment brusquement en une bouffée de vapeur comme les sphères d'eau dont il a été question plus haut. Des globules de chloroforme sont souvent arrivés ainsi et se sont maintenus liquides à 97 et 98 degrés.

On sait que l'acide sulfureux devient gazeux à — 10 degrés. Afin de conserver ce corps liquide à une température supérieure, on a cherché uu milieu fluide qui pût le soutenir en équilibre dans son intérieur. Après quelques essais, le milieu qui a paru le mieux convenir est un mélange convenable d'acide sulfurique et d'eau, ou plutôt un ensemble de deux couches : l'inférieure, formée d'acide sulfurique concentré plus dense que l'acide sulfureux, et la supérieure d'acide sulfurique étendu d'eau et un peu moins dense

que l'acide sulfureux. L'acide sulfureux liquide, porté avec des précautions convenables dans le vase renfermant la double couche d'acide sulfurique préalablement refroidi, s'arrondit en sphères très-mobiles et très-limpides et flotte dans le milieu fluide. La température s'élevant, un bon nombre de globules échappent à l'ébullition en traversant le point — 10 degrés. Des sphères de plusieurs millimètres de diamètre atteignent zéro, d'autres plus petites ont persisté jusqu'à +8 degrés. Cette conservation de l'état liquide est de tout point semblable à celle de l'eau et du chloroforme, car le contact d'un corps solide, d'une pointe de métal ou de verre provoque la transformation subite de la sphère liquide en une bulle gazeuse qui se dégage.

La méthode de la *suspension fluide*, qui vient d'être appliquée à l'eau, au chloroforme, à l'acide sulfureux, donnerait probablement des résultats analogues avec d'autres liquides. Il n'est malheureusement pas facile de trouver, pour la plupart d'entre eux, des milieux de suspension qui puissent être employés.

III.

En étudiant d'une manière plus spéciale les diverses influences qui peuvent provoquer l'ébullition lorsque les liquides sont ainsi surchauffés, M. Dufour signale d'abord, comme fait général, que le contact des solides provoque ce changement d'état beaucoup plus activement que le contact des fluides.

Les divers solides ne paraissent pas agir également pour provoquer l'ébullition; le verre a paru un peu moins actif que les métaux. Il arrive parfois que des fils métalliques perdent leur faculté de provoquer promptement l'ébullition par le contact. Cela a été constaté, quoique d'une manière très-irrégulière, avec du platine, du cuivre, mais seulement pour des températures peu supérieures à 100 degrés quand

il s'agit de l'eau. Il semble que le fréquent usage d'une pointe de platine contribue à l'amener à cette sorte de passivité. Le contact du bois, de brins de coton, du papier, de la craie, etc., etc., produit immanquablement une ébullition dès que les liquides sont surchauffés. Les expériences ont montré que cela tient probablement à la structure poreuse de ces corps.

En faisant éclater à travers des sphères d'eau surchauffée une étincelle de la bouteille de Leyde, une étincelle de l'appareil de Ruhmkorff, on provoque immanquablement une violente ébullition, une véritable explosion même, si le liquide est au delà de 120 degrés. Un faible courant galvanique, amené à travers des globules par des fils rendus passifs, produit aussi invariablement une brusque ébullition. Une étude plus détaillée de cette action de l'électricité a amené l'auteur à conclure que ce n'est probablement pas l'électricité comme agent spécial qui provoque le changement d'état, mais que ce changement ne se produit que près des pôles, et que là il est déterminé par le dégagement gazeux résultant de l'électrolyse de l'eau.

Les retards d'ébullition ont été généralement attribués à une adhésion de l'eau pour la substance des vases. Les résultats obtenus dans les recherches dont il vient d'être question ne sont pas favorables à cette hypothèse, et l'auteur la rejette tout à fait. Le contact des solides, non-seulement n'est pas nécessaire pour qu'un liquide n'entre pas en ébullition à la température où sa force élastique fait équilibre à la pression extérieure; mais il peut empêcher un retard d'ébullition de se produire ou de se maintenir. Il est à remarquer d'ailleurs que le retard de la solidification est évidemment de même ordre que le retard de l'ébullition, et là le contact des solides provoque aussi le changement d'état.

Quant à la cause qui préside à ces retards de change-

ment d'état, M. Dufour croit qu'elle peut être cherchée dans les liaisons moléculaires des liquides, dans une sorte de cohésion intérieure admise déjà par Gay-Lussac, MM. Magnus, Donny. M. Dufour fait remarquer que les circonstances où les liquides deviennent vapeur sont précisément celles où (une température convenable étant atteinte) une modification est apportée à leur équilibre moléculaire. Lorsque les conditions de chaleur sont convenables, on voit ces influences moléculaires être les *excitants,* en quelque sorte, du changement d'état. Dans un vase, le contact des parois crée, pour la couche liquide adhérente, un équilibre moléculaire particulier : c'est sur ces parois que l'ébullition a lieu. Lorsque des globules aqueux sont immergés dans un fluide avec lequel l'eau ne se mélange pas, il est bien certain que le contact d'un solide auquel l'eau adhère vient troubler l'état mécanique intérieur du globule, et c'est à ce contact qu'on voit le changement d'état se produire. Les mêmes remarques peuvent s'appliquer aux phénomènes de solidification. Ces influences moléculaires présentent malheureusement, en apparence au moins, des irrégularités qui, jusqu'ici, échappent à toute loi.

M. Dufour, discutant ces questions dans la dernière partie de son troisième Mémoire, termine par les considérations suivantes :

« Les changements d'état, intimement liés, c'est incontestable, aux conditions de température des liquides, le sont donc aussi probablement, mais d'une manière beaucoup plus obscure et beaucoup plus difficile à connaître, à leur équilibre moléculaire et aux influences extérieures de contact qu'ils peuvent subir. Ce sont ces dernières influences surtout, variables suivant les circonstances dans lesquelles le corps est placé, qui viennent compliquer ce genre de phénomènes et qui créent les irrégularités nombreuses auxquelles on donne le nom d'anomalies lorsqu'on

pose en principe que l'ébullition se fait à une température constante. Les influences moléculaires, extérieures au liquide même, ont plutôt pour effet, d'après les expériences décrites dans ce Mémoire, de rendre l'ébullition plus prompte, de la provoquer à une température plus basse. L'eau, par exemple, complétement isolée, eu égard aux solides, dépasse toujours 100 degrés avant de devenir vapeur, et il me paraît hors de doute que la chaleur seule, agissant sur ce corps sans le concours d'actions moléculaires étrangères, ne peut produire son changement d'état que bien au-dessus de la température envisagée comme celle de l'ébullition normale.

» On considère encore généralement l'ébullition comme devant se faire à une température constante, température où la force élastique de la valeur du liquide fait équilibre à la pression extérieure, et les retards qui se produisent sont attribués à des influences étrangères. L'ensemble des faits relatifs à l'ébullition se concilie mieux, me paraît-il, avec une conception tout autre de ce phénomène.

» A 100 degrés, la force élastique de la vapeur d'eau fait équilibre à une pression extérieure de 760 millimètres. Mais, au fond, cela n'entraîne pas comme conséquence que l'eau, comme liquide, doive cesser d'exister à 100 degrés. Tant que l'eau n'a pas changé d'état, la propriété qu'*aura* sa vapeur de faire équilibre à la pression extérieure ne peut pas être la cause de ce changement d'état lui-même. Que la température soit suffisante pour que la force élastique de la vapeur fasse équilibre à la pression extérieure, cela rend l'ébullition *possible*; mais la cause même qui la détermine, qui la provoque, doit être autre qu'une propriété de la vapeur future. Je crois que cette cause est, le plus souvent, un trouble apporté à l'équilibre moléculaire du liquide par une influence étrangère. La chaleur seule est sans doute capable aussi de rompre cet équilibre moléculaire, mais à

des températures toujours supérieures à celle où la force élastique de la vapeur fait équilibre à la pression extérieure. Cette dernière température est donc une sorte de *minimum* pour l'ébullition ; mais à partir de ce minimum, le changement d'état peut avoir lieu à des points très-divers de l'échelle thermométrique, suivant les influences moléculaires auxquelles le liquide est soumis.

» D'où vient la constance, tout au moins apparente et approximative, de la température d'ébullition de chaque liquide ?

» Deux circonstances contribuent à faire paraître constante, pour une pression déterminée, la température à laquelle l'ébullition d'un liquide se produit. En premier lieu, nos expériences sur les liquides sont toujours faites dans des conditions où les actions moléculaires qui provoquent l'ébullition interviennent énergiquement. Les liquides, toujours chauffés dans des vases solides, sont justement soumis à cette influence du contact qui abaisse l'ébullition au minimum ou très-près du minimum. En second lieu, le dégagement même de la vapeur du liquide, dès qu'il a commencé, est une cause provocatrice de l'ébullition pour les régions voisines. Grâce à l'absorption de chaleur latente qu'entraîne la production de la vapeur, il en résulte que la température est promptement ramenée au minimum si le liquide était surchauffé.

» Mais l'influence du contact varie un peu d'un vase à un autre : de là les différentes températures que l'on observe entre l'eau bouillant dans du verre, ou dans de la porcelaine, ou dans du métal. Cette influence, pour un même vase, n'est pas la même sur tous les points de la surface ; de là cette ébullition localisée que chacun a maintes fois observée sur le fond de presque tous les vases. Si l'on modifie l'état de la surface des vases de porcelaine, de verre, avec de l'acide sulfurique concentré (expériences de

Marcet), alors l'ébullition de l'eau, par exemple, ne commence plus qu'à des températures supérieures à 100 degrés (1). Si l'on évite absolument le contact d'un corps solide, si l'on chauffe ce liquide isolé dans un milieu fluide ambiant, les retards d'ébullition deviennent la règle et non l'exception; ces retards acquièrent une importance telle, qu'il n'est point possible de les considérer comme des anomalies, et d'autant moins que le même fait se reproduit tout semblable avec d'autres liquides. Que l'on chauffe l'eau dans du verre, dans de la porcelaine, dans du métal; qu'on la chauffe sous une couche d'huile ou isolée dans un fluide ambiant, l'ébullition, dans tous ces cas, devient *possible* à un même moment pour une pression extérieure constante; mais elle se produit, en réalité, à des températures très-différentes, parce que les influences moléculaires auxquelles le liquide est soumis sont différentes également. Toutes ces irrégularités étonnent à bon droit lorsqu'on se figure que les liquides *doivent* bouillir dès que la température peut donner à leur vapeur une force élastique capable de faire équilibre à la pression extérieure. Elles n'étonnent plus lorsqu'on prend garde que les liquides *peuvent* bouillir à partir de cette température; mais que, pour le changement d'état, il faut une cause qui détruise l'équilibre moléculaire existant dans le liquide. L'ébullition renferme un double fait : un dégagement de vapeur dans toute la masse du liquide, qui doit vaincre la pression extérieure, et un changement d'état. Ce dernier intéresse d'une façon

(1) Il serait peut-être plus exact de dire que, dans ce cas, l'ébullition perd sa fixité; elle se produit entre 100 et 105 ou 106 degrés, car lorsqu'on suit le thermomètre, on le voit osciller continuellement. Il monte parfois de quelques degrés au-dessus de 100, puis il redescend tout à coup pour remonter ensuite, etc. Des irrégularités semblables s'observent aussi avec les dissolutions aqueuses, avec l'alcool; elles sont très-prononcées avec l'acide sulfurique.

qui nous est malheureusement encore trop peu connue la constitution moléculaire intime du corps, et il est par suite étroitement lié aux influences moléculaires que le corps subit. Poser en règle que l'ébullition doit se faire à une température constante pour un même liquide, c'est n'avoir égard qu'au premier de ces faits et négliger l'importance du second.

» Il me paraît donc difficile de nier que le grand principe de physique relatif à la constance de la température d'ébullition des liquides ne correspond pas suffisamment à la réalité. Ce qui est constant pour une pression déterminée, c'est le minimum de température auquel l'ébullition peut avoir lieu : ce qui est constant, c'est la température de la vapeur saturée qui possède une force élastique déterminée. Quant à la température du liquide, au moment où le changement d'état s'y produit, elle n'est décidément pas constante ; ou si l'on veut la proclamer telle, on est obligé d'indiquer des anomalies si nombreuses et si importantes, que le principe en est nécessairement affaibli. On serait mieux d'accord avec la réalité en formulant le principe suivant :

» *L'ébullition d'un liquide, à une pression déterminée, peut se produire à des températures différentes suivant les conditions physiques dans lesquelles il est placé; ces températures sont égales ou supérieures à celle où la force élastique de la vapeur du liquide fait équilibre à la pression extérieure.*

» Ces réflexions et ces considérations théoriques s'appliquent, pour la plupart, aux phénomènes de solidification. Là aussi, si l'on veut fixer un point constant de solidification en ne tenant compte que de la température, les anomalies prennent une place très-importante et ne trouvent pas même dans la cohésion des liquides une explication satisfaisante. Le retard de la solidification de l'eau, qui

s'obtient déjà assez facilement lorsque ce liquide est parfaitement purgé d'air et protégé du contact de l'atmosphère, se produit tout à fait normalement quand on place ce liquide dans un mélange chloroforme et huile qui empêche le contact de tout solide. Les retards de congélation des dissolutions salines sont à peu près aussi fréquents que la congélation normale, même dans les vases ordinaires. Les retards de cristallisation, si connus pour le sulfate de soude, s'observent avec plusieurs autres sels. Les retards de solidification du soufre, du phosphore, sont également connus et peuvent être considérables. Toutes ces irrégularités présentent une analogie complète, dans leur apparition et dans les circonstances qui les font cesser, avec les retards d'ébullition. Mais pour l'ébullition, le minimum de température auquel le phénomène peut avoir lieu est fixé par la force élastique de la vapeur, comparée à la pression extérieure. Une notion correspondante manque pour la solidification; mais de ce côté-là aussi, il y a un maximum, une limite que ne peuvent dépasser les températures du changement d'état pour un même liquide.

» Le principe de physique relatif à la constance du point de solidification est affaibli par trop d'anomalies lorsqu'on l'exprime sous sa forme ordinaire; on serait mieux d'accord avec les faits, en disant : *La solidification d'un liquide a lieu à des températures variables suivant les conditions physiques dans lesquelles il est placé; ces températures sont égales ou inférieures à un maximum qui dépend de la nature du liquide et de la pression* (1).

» Pour ce qui concerne spécialement l'eau, il est intéressant de remarquer combien les limites de température

---

(1) L'influence de la pression est très-faible sans doute; mais elle est cependant certaine d'après les travaux, soit théoriques, soit pratiques, de MM. Clausius, Thomson, Bunsen, Mousson, etc.

entre lesquelles nous pouvons étudier ce corps dépendent des circonstances où il se trouve placé. Qu'on considère l'eau située dans un vase de métal, et son existence comme liquide est fixée sensiblement entre 0 et 100 degrés du thermomètre ; si elle est bien purgée d'air et chauffée ou refroidie avec précaution, ces limites peuvent s'étendre de 12 à 15 degrés ; si enfin on l'isole dans un fluide de même densité, il est très-rare que 0 et 100 degrés demeurent ses limites ; il est très-fréquent, au contraire, de l'amener à — 10 degrés d'une part et à 140 ou 150 degrés d'une autre J'ai vu, dans ces conditions particulières, l'eau à — 20 degrés et à 178 degrés ; c'est-à-dire l'état liquide subsister à travers 198 degrés du thermomètre sans changement dans la pression extérieure.

» A propos des liaisons moléculaires des liquides, liaisons auxquelles se rattachent les retards et les anomalies de l'ébullition, je voudrais présenter encore quelques remarques.

» Plusieurs auteurs, identifiant ces liaisons moléculaires avec la cohésion proprement dite, cherchent à établir son influence pour produire les retards d'ébullition par un raisonnement à priori qui a tout au moins l'apparence de l'exactitude. On se figure que, lorsque la température a atteint une limite capable de donner à la vapeur une force élastique égale à la pression extérieure, il ne peut y avoir qu'une force s'opposant à la séparation des molécules liquides qui empêchent l'ébullition. Or, la cohésion est précisément une force pareille, et c'est son existence qui retarde le changement d'état. Cette manière de voir est appuyée par les expériences diverses (les disques de Gay-Lussac, les tubes d'eau et d'acide sulfurique bien purgés d'air de M. Donny, etc.), où l'on voit la cohésion des liquides se manifester, dans certains cas, comme une force considérable.

» Ce raisonnement peut donner lieu à quelques objections. Lorsqu'un liquide s'évapore, il se produit incontestablement entre ses molécules une augmentation de distance ; mais cet écartement est-il assimilable à ceux que l'on observe, dans le même corps, lorsqu'il ne change pas d'état ?... Si nous imaginons qu'une masse déterminée d'eau soit prodigieusement divisée, cette division devra vaincre la *cohésion* des particules liquides ; mais le résultat sera de la poussière aqueuse et non de la vapeur aqueuse. Ce sera toujours de l'eau avec ses principales propriétés comme corps liquide : ce ne sera pas la vapeur avec son élasticité caractéristique, avec son coefficient particulier de dilatation, etc. La vaporisation est évidemment beaucoup plus qu'une division, qu'une séparation moléculaire dans laquelle la cohésion doive être vaincue. Il est donc, à priori, fort difficile de se figurer quelle part doit avoir la cohésion, telle que nous la comprenons ordinairement, dans le fait de l'ébullition, et les expériences qui prouvent que la cohésion des liquides est très-grande ne peuvent guère servir de base à des déductions relatives au changement d'état.

» Examinons maintenant quelques faits.

» Les très-intéressantes expériences de M. Donny, qui ont suggéré à cet auteur la pensée que la cohésion est la cause des retards d'ébullition, ont été faites avec de l'eau, avec de l'acide sulfurique parfaitement purgés d'air. C'est avec cette précaution seulement que la cohésion est considérable ; c'est dans ces circonstances déjà que de Luc l'avait observée avec le mercure, Watt avec l'eau, etc. La présence de l'air diminue considérablement cette cohésion. Or, les expériences citées plus haut montrent que des retards considérables d'ébullition peuvent affecter des globules d'eau tout ordinaire et nullement privée d'air.

» Les retards d'ébullition sont manifestement du même genre que les retards de solidification ; si l'on rapproche les

diverses expériences relatives à l'eau, au chloroforme, à l'acide sulfureux, de celles qui concernent la solidification de l'eau, du soufre, du phosphore suspendus au milieu d'un fluide de même densité, on n'aura, ce me semble, aucun doute à cet égard. Or, dans l'acte de la solidification, il n'y a pas un écartement des molécules des corps comme dans la vaporisation. L'eau, il est vrai, se dilate un peu en devenant glace; mais le soufre et beaucoup d'autres corps présentent un fait inverse. Dans la glace, dans le soufre solide, la cohésion est certainement plus considérable que dans ces mêmes corps encore fluides; on ne peut donc pas dire que, dans ce changement d'état, la cohésion du liquide doive être vaincue; on ne peut point dire que les retards de solidification sont occasionnés par la cohésion du liquide, à moins de désigner par là autre chose que la cohésion des expériences de M. Donny. Le raisonnement, qui a une apparence d'exactitude lorsqu'il s'agit de l'ébullition, n'est évidemment pas possible lorsqu'il s'agit des solidifications. Au fond, ce raisonnement ne peut s'appliquer ni à l'un ni à l'autre des changements d'état; il renferme une hypothèse peu probable, puisqu'il suppose que le genre de mouvement ou de modification moléculaire qui constitue ou qui accompagne le changement d'état est le même que celui qui s'observe sur le corps, tant que son état ne change pas; il suppose que c'est la *même cohésion* qui empêche la séparation des molécules *aqueuses*, et qui, vers 100 degrés, s'oppose au grand écartement des molécules de *vapeur aqueuse*.

» Je crois donc que les liaisons moléculaires qui jouent un rôle si important dans les changements d'état ne doivent pas être absolument confondues avec cette cohésion des liquides telle qu'elle apparaît dans diverses expériences (1).

---

(1) Gay-Lussac, tout en employant le mot *cohésion*, me paraît d'ailleurs

Mais s'il m'a paru nécessaire de les distinguer de la cohésion, il me paraît beaucoup plus difficile de les définir et de les préciser. Ici, comme dans l'étude de tant d'autres phénomènes physiques, on aboutit à ces importantes questions de la mécanique moléculaire, où il y a encore beaucoup à apprendre et où la solution d'une foule de problèmes demeure enveloppée d'une regrettable obscurité. »

---

admettre autre chose que la force qui s'oppose à la séparation des molécules du corps. Il dit : « Il faut seulement concevoir que la force qui empêche la vapeur de se former est une force intérieure due, sans doute, à la cohésion du liquide que la vapeur doit vaincre et à la résistance au changement d'état, comme dans toute espèce d'équilibre... » Et plus bas : « ... Ce que je viens de désigner par le nom de *résistance au changement d'état* est plus difficile à analyser, etc. » (Note sur la fixité du point d'ébullition des liquides, *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII; 1817.)

M. Magnus entend peut-être aussi quelque chose de plus profond que la cohésion proprement dite : « Il suffit d'admettre que la force qui est nécessaire pour la production de la vapeur soit plus grande que la force élastique de cette vapeur; parce que cette production doit vaincre la cohésion du liquide, *sur laquelle repose son existence comme fluide.* » (*Ueber die Kraft, etc.* — *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVII, p. 248.)

DE COMBUSTION DES SUBSTANCES ORGANIQUES;

PAR M. S. CLOËZ.

---

rse élémentaire organique est d'un usage telle-nt aujourd'hui dans les laboratoires de chimie, rfectionnement dans la pratique du procédé gé-tivi doit être accueilli avec intérêt.

plupart des chimis [illegible] combustion dans un tube et peu fusible, au [illegible] en de l'oxyde de cuivre uffé, ou [illegible] te de plomb bien dessé-ique analyse faite par c [illegible] procédé exige des soins minutieux dans la disposition [illegible] l'appareil et les préparatifs de l'expérience; [illegible] er d'abord l'influence de l'humidité atmosphérique, et [illegible] urer ensuite l'oxydation complète de la matière dont on cherche la composition; on est obligé d'ajuster soigneusement à chaque expérience un bouchon après le tube à combustion, et il faut en outre envelopper ce tube d'un lut argileux ou d'une feuille métallique, pour empêcher la déformation qu'il éprouverait sans cette précaution.

Les inconvénients inhérents à l'emploi des tubes en verre disparaissent presque complétement dans le nouveau mode de combustion que nous proposons aujourd'hui aux chimistes, après l'avoir pratiqué avec succès pendant plusieurs années.

Notre procédé a pour principe la substitution d'un tube métallique au tube de verre ordinaire; le chauffage peut se faire au charbon de bois, mais il est préférable d'avoir recours à la chaleur produite par la combustion du gaz de l'éclairage.

Les tubes en fer étiré à surface unie, de $0^m,020$ à $0^m,022$ de diamètre, conviennent parfaitement pour toutes les analyses. J'ai essayé successivement des tubes en cuivre, en

laiton, en platine, mais je suis revenu toujours à l'emploi des tubes en fer, que je trouve préférables sous le rapport de l'économie, et pour la facilité avec laquelle on se les procure partout.

Le tube dont je me sers exclusivement aujourd'hui est représenté *fig.* 1, *Pl. VI.* Sa longueur totale de A en B est de $1^m,15$, et chacune de ses extrémités dépasse de $0^m,20$ l'appareil de chauffage employé; cette disposition nécessaire a pour effet de prévenir la carbonisation des bouchons de liége, et d'empêcher la condensation d'une partie de la vapeur d'eau dans le tube à analyse.

On commence par oxyder la surface intérieure du tube, en le chauffant au rouge et en y faisant passer de la vapeur d'eau; quand il est bien oxydé dans toute sa longueur, on introduit une colonne d'oxyde de cuivre grossier fortement calciné dans la partie moyenne du tube, comprise entre E et F; on maintient l'oxyde en place, au moyen de deux tampons formés chacun d'une bande étroite de cuivre enroulée sur elle-même, et dont la surface a été préalablement oxydée.

La partie du tube comprise entre A et E ne contient pas d'oxyde; il en est de même de celle qui correspond à D, entre F et B; ces compartiments sont occupés par des nacelles semi-cylindriques en tôle forte, munies d'un fil de fer, afin de les retirer facilement après chaque opération.

La nacelle placée dans la partie antérieure du tube en D a $0^m,20$ de long; elle est destinée à contenir diverses matières, suivant la nature du produit à analyser : ainsi, dans le cas d'une substance azotée, on la remplit de cuivre réduit par l'hydrogène; si la substance est sulfurée ou chlorée, on y met du minium ou du chromate de plomb; enfin, dans les analyses les plus fréquentes, lorsque le produit est simplement formé de carbone et d'hydrogène, ou qu'il renferme outre ces éléments une certaine quantité d'oxy-

gène, on remplit la nacelle d'oxyde de cuivre grossier, ou bien on se dispense même de l'employer, surtout pour l'analyse des composés oxycarbhydriques faciles à brûler.

La seconde nacelle, placée en arrière du tube en C, doit être plus grande que la première; sa longueur est de $0^m,30$; pour les analyses ordinaires, on la remplit aux trois quarts avec de l'oxyde de cuivre bien chauffé; mais pour l'analyse des composés sulfurés, chlorés ou bromés, elle doit contenir du chromate de plomb préalablement fondu et pulvérisé.

L'appareil de chauffage dont je me sers est le fourneau à gaz qu'on trouve aujourd'hui, à Paris, dans presque tous les laboratoires de chimie. Il se compose essentiellement de deux joues en tôle forte *gh*, *jk*, munies chacune d'une ouverture pour le passage du tube et fixées solidement sur des pieds robustes en fer *hp*, *kp'*; elles sont en outre reliées entre elles par trois paires de traverses prismatiques *gj*, *hk*, également en fer; ces dernières portent à des intervalles égaux, comme les fourneaux ordinaires à analyses organiques par le charbon de bois, de forts supports en tôle échancrés supérieurement, sur lesquels on fait reposer le tube à combustion. Dans notre procédé, ces supports sont tout à fait inutiles, mais ils deviennent indispensables dans le cas où le fourneau est employé pour chauffer des tubes en verre.

Le gaz combustible destiné à alimenter le fourneau arrive par des tuyaux flexibles en caoutchouc dans le tube horizontal T, T', portant supérieurement vingt-quatre orifices également espacés, que l'on ouvre ou ferme à volonté, au moyen de robinets; chacune des ouvertures par où le gaz s'échappe forme un bec ordinaire de Bunsen, évasé et aplati en haut, et percé dans le bas de deux ouvertures assez grandes pour la prise d'air.

On concentre la chaleur autour du tube à combustion, par la réverbération au moyen de petites briques réfractai-

res, reposant sur quatre des traverses spéciales qui relient entre elles les joues du fourneau; ces briques forment voûte par leur position inclinée au-dessus du tube; des écrans en tôle, mobiles sur un axe au-dessous des traverses, permettent, en outre, d'activer ou de ralentir le courant d'air, de manière à maintenir un degré de chaleur convenable; mais on obtient plus facilement encore ce résultat en ouvrant plus ou moins le robinet de chaque bec : ce dernier moyen est d'ailleurs le seul à employer, quand on veut chauffer le tube différemment dans diverses parties de sa longueur.

Trois instruments accessoires sont nécessaires pour la pratique du procédé; il faut d'abord une main en laiton (*fig.* 5) à fond plat et à bords relevés sur trois de ses côtés, pour verser l'oxyde dans les nacelles; il faut en second lieu une tige en fer poli (*fig.* 4) recourbée et emmanchée, pour désagréger et remuer l'oxyde dans la nacelle, et pour le mélanger grossièrement avec la substance solide à analyser; enfin il faut encore une pince ou tenaille de plombier (*fig.* 3) à mâchoires courbes dentées, pour serrer le tube métallique et le maintenir solidement, quand il il est chaud et qu'on veut y introduire les nacelles, y adapter les bouchons, ou les en retirer.

Le tube à combustion (*fig.* 2) communique en avant avec un tube en U à ponce sulfurique, destiné à retenir l'eau; vient ensuite un appareil à boules, contenant une dissolution concentrée de potasse, pour absorber l'acide carbonique, et enfin un second tube en U rempli de morceaux de potasse, pour retenir la vapeur d'eau enlevée à la dissolution de potasse et absorber en même temps les traces d'acide carbonique qui peuvent se trouver entraînées.

En arrière, le tube communique avec un système d'appareils destiné à fournir pendant toute la durée de l'expérience un courant régulier d'air atmosphérique bien sec, et complétement débarrassé d'acide carbonique.

Le gazomètre à air peut être en verre ou en métal; sa forme est indifférente, sa capacité doit être de 25 litres au minimum; mais il est préférable d'en avoir un d'une plus grande contenance, de l'installer à demeure dans un coin du laboratoire, et de le mettre en communication par des tuyaux en plomb avec un réservoir d'eau supérieur; celui dont je me sers fonctionne à volonté comme aspirateur ou comme gazomètre, au moyen d'une disposition très-simple; on le met en charge avant de s'en servir, en ouvrant un robinet : l'eau coule dans l'intérieur, et bientôt l'air comprimé fait équilibre à la colonne d'eau fournie par le réservoir.

A sa sortie du gazomètre, l'air passe dans un petit flacon, servant principalement comme jauge à bulles, et dans lequel on a mis une dissolution étendue de potasse; l'extrémité du tube adducteur, coupée en sifflet, plonge à peine dans le liquide, et un robinet régulateur fixé solidement après ce tube permet d'augmenter ou de diminuer à volonté la vitesse du courant gazeux.

La purification de l'air est un point essentiel dans notre procédé; elle se fait d'abord en partie dans une éprouvette à cascades S, remplie de ponce sulfurique en gros fragments; elle se complète ensuite dans deux grands tubes en verre S′, S″, fixés parallèlement l'un au-dessus de l'autre, sur un châssis en bois, ou bien contre un mur; un de ces tubes contient du chlorure de calcium desséché et poreux, le second est rempli de potasse solide, destinée à enlever à l'air les dernières traces d'acide carbonique.

Il faut une certaine attention et un temps assez considérable pour bien monter cet appareil ; mais une fois qu'il est établi à demeure et que tous les assemblages sont bien étanches, il peut servir pendant plusieurs années sans être changé, et l'on ne doit pas regretter la peine qu'il a donnée.

Quand on veut faire une analyse avec l'appareil à com-

bustion, disposé comme nous venons de l'indiquer, on procède toujours à peu près de la même manière.

Supposons le cas d'une substance solide, formée de carbone et d'hydrogène. On introduit d'abord les deux nacelles remplies d'oxyde de cuivre dans le tube à combustion, en laissant ce tube ouvert à son extrémité antérieure, et en le mettant en communication par son extrémité opposée avec les appareils à dessiccation ; on ouvre ensuite successivement les robinets du fourneau, et on enflamme le gaz de manière à chauffer le tube dans toute sa longueur ; en même temps on fait arriver du gazomètre un courant d'air sec, qui traverse lentement l'appareil, entraîne toute l'humidité absorbée par l'oxyde de cuivre, et sert à compléter l'oxydation du cuivre réduit dans une expérience précédente, lorsque l'appareil a déjà servi.

Le temps que dure l'opération préliminaire de dessiccation est employé pour faire la tare des tubes à ponce sulfurique et à potasse, destinés à recueillir l'eau et l'acide carbonique, et pour peser dans un verre de montre, ou mieux dans un tube bouché, la substance à analyser.

Le passage de l'air dans le tube chaud, avant l'opération, doit durer dix à quinze minutes ; on éteint alors les becs de gaz qui chauffent la partie postérieure du tube, occupée par la grande nacelle, puis on laisse refroidir celle-ci dans le tube même, où passe toujours le courant d'air, ou bien pour activer le refroidissement on retire cette nacelle et on la porte dans un tube en fer fermé à l'une de ses extrémités et consacré uniquement à cet usage.

Lorsque l'oxyde contenu dans la nacelle est assez refroidi, pour ne pas volatiliser ou décomposer la matière à analyser, il faut opérer rapidement le mélange, afin d'éviter l'absorption de l'humidité atmosphérique ; à cet effet, après avoir retiré la nacelle du tube où elle s'est refroidie, en évitant de la toucher avec les mains, on la supporte avec la pince à mors au-dessus d'une feuille de cuivre mince, et on fait

tomber à l'aide de la tige courbe une portion de l'oxyde dans la main en laiton ; on répand ensuite uniformément la matière organique dans toute la longueur de la nacelle, sur la couche d'oxyde qu'on y a laissée ; on verse par-dessus la portion d'oxyde qui avait d'abord été enlevée, puis on introduit rapidement le tout dans le tube, où l'on peut immédiatement commencer la combustion, après avoir toutefois rétabli un courant très-lent d'air sec, pour chasser d'arrière en avant des produits qui peuvent être incomplétement brûlés, les amener sur la colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et faire passer ensuite la vapeur d'eau et l'acide carbonique dans leurs récipients respectifs où ils sont absorbés.

La conduite de l'opération est excessivement simple : au moment où l'on introduit la nacelle avec la matière organique dans le tube, les appareils à ponce sulfurique et à potasse sont déjà adaptés, et de plus la partie antérieure de ce même tube où est la petite nacelle, aussi bien que la partie moyenne où se trouve à demeure une longue colonne d'oxyde de cuivre, ont été portées à la chaleur rouge ; on n'a donc plus qu'à ouvrir successivement, à des intervalles de temps plus ou moins rapprochés, les robinets des becs à gaz, en allant toujours d'avant en arrière ; on juge d'ailleurs la marche de la combustion, en comparant le nombre des bulles d'air qui traversent le flacon de jauge avec celui du mélange gazeux qui arrive dans le tube à boules ; le même moyen permet de constater la fin de l'opération.

Cette méthode d'analyse donne des résultats exacts, quand on n'a à sa disposition qu'une très-petite quantité de matière ; mais elle réussit tout aussi bien, dans le cas contraire, quand on peut en employer une quantité considérable ; la durée de l'expérience est nécessairement plus grande dans le second cas que dans le premier, mais elle est toujours moindre que par la méthode ordinaire.

Quand l'opération est terminée, on enlève les appareils

à ponce et à potasse; puis, pendant qu'on les pèse, on continue à chauffer le tube à combustion, en y faisant arriver en même temps un courant rapide d'air atmosphérique, de manière à réoxyder complétement le cuivre qui a été réduit; on peut ensuite faire immédiatement une seconde analyse, puis une troisième et une quatrième, et aller même jusqu'à six dans une journée sans trop se presser.

La combustion de substances liquides fixes, ou peu volatiles, se fait exactement de la même manière que celle des produits solides; on répand le liquide à analyser sur la couche d'oxyde, au moyen d'un petit tube effilé; on a eu soin seulement de comprendre le poids de ce tube dans la tare du flacon contenant le liquide, de sorte qu'une seconde pesée donne par différence le poids exact de la substance soumise à l'analyse.

Les hydrocarbures liquides les plus volatils, tels que l'amylène, la benzine, se brûlent facilement dans notre appareil ; on pèse la substance à analyser dans un petit tube bouché, à pointe effilée et ouverte; on couche ce tube sur l'oxyde à l'extrémité de la nacelle, puis on introduit celle-ci dans l'appareil à combustion, auquel on a adapté d'avance les tubes condensateurs à ponce sulfurique et à potasse, et dont la moitié antérieure a été préalablement portée à la chaleur rouge ; on met l'extrémité postérieure de l'appareil en communication avec le réservoir d'air, puis on tourne avec précaution le robinet régulateur, de manière à faire passer très-lentement le fluide aérien dans le tube métallique. Le liquide volatil est entraîné par le courant d'air, il est brûlé en passant sur la colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et les produits de la combustion se rendent dans leurs récipients respectifs.

Il arrive souvent que le courant d'air est insuffisant pour entraîner, à la température ordinaire, la totalité du produit volatil sur l'oxyde de cuivre placé en avant. C'est une cause d'erreur facile à éviter : il suffit de chauffer peu à peu

le tube d'avant en arrière, comme on le fait dans les analyses ordinaires ; dans ces conditions, la combustion est complète en très-peu de temps ; mais pour en être plus certain, on active à la fin le courant d'air, qui a en outre l'avantage de réoxyder le cuivre réduit pendant l'opération.

L'analyse élémentaire des principes immédiats formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, se fait exactement de la même manière que celle des hydrocarbures ; l'oxygène qui est en plus se dose par différence, comme dans le procédé ordinaire : c'est un inconvénient, et il serait bien à désirer que l'on eût un bon procédé de dosage direct de l'oxygène des substances organiques.

Le carbone et l'hydrogène des produits azotés solides, demi-fluides, ou fluides et très-volatils, peuvent être déterminés par le même procédé. Il faut apporter seulement une légère modification dans la disposition de l'appareil, en plaçant dans la partie antérieure du tube une nacelle en cuivre rouge remplie de planures de cuivre, dont la surface a été préalablement oxydée, puis ramenée à l'état métallique par le gaz hydrogène ; on évite ainsi la formation des composés oxygénés d'azote.

Les produits de la combustion doivent être dirigés d'avant en arrière par un courant d'air très-lent que l'on peut sans inconvénient activer vers la fin de l'opération, parce qu'alors on a moins à craindre la production des composés nitrés, et qu'il reste toujours dans la nacelle en avant assez de cuivre métallique pour les réduire complétement.

Les composés sulfurés, brûlés par l'oxyde de cuivre, produisent ordinairement de l'acide sulfureux ; on évite le dégagement de cet acide, en mélangeant la matière à analyser avec du chromate de plomb ; on peut encore, pour plus de sécurité, mettre du minium bien sec, ou même du chromate de plomb, dans la nacelle placée à la partie antérieure du tube à combustion ; il faut avoir soin seulement de ne pas chauffer cette nacelle au-dessus du rouge naissant, car

à une température plus élevée les produits fondent et s'agglomèrent, et dans cet état ils ne donnent plus les résultats que l'on attend et que l'on obtient sûrement quand ils sont chauffés modérément.

Pour les produits chlorés, bromés et iodés, quel que soit leur état, on opère exactement comme pour les composés sulfurés; l'emploi du minium ou de chromate de plomb prévient la cause d'erreur due à la formation et à l'entraînement des composés volatils de cuivre que l'on observe si souvent dans le procédé ordinaire d'analyse.

Les substances organiques, combinées ou mélangées avec des matières minérales fixes, peuvent être brûlées dans notre appareil, de manière à déterminer à la fois le carbone, l'hydrogène, ainsi que le poids et la nature du résidu de la combustion.

Ce cas se présente fréquemment dans les laboratoires de recherches pour l'analyse des composés organiques contenant du platine, de l'argent, du plomb, du baryum, du potassium, du sodium, etc. Il se présente encore souvent, pour l'analyse exacte des matières bitumineuses naturelles, des houilles, et en général de tous les combustibles.

La manière d'opérer est extrêmement simple : elle consiste à placer la matière à brûler dans une petite nacelle en porcelaine, fixée sur une lame étroite de platine à bords relevés, et à faire glisser avec précaution le système au moyen d'un gros fil métallique dans le tube à combustion, en arrière et tout près de la colonne d'oxyde de cuivre. On chauffe ensuite au rouge, puis on fait arriver un courant d'air assez rapide, de façon à brûler complétement la substance organique, et à recueillir l'eau et l'acide carbonique. Le résidu fixe reste dans la nacelle, on en prend le poids et on détermine sa nature, s'il y a lieu.

Les matières les plus dures, les plus difficiles à brûler, ne résistent pas à ce mode de combustion. Je l'ai appliqué avec un plein succès à l'analyse du charbon graphiteux des cor-

nues à gaz : l'expérience a duré un peu plus que par l'emploi de l'oxygène, mais les résultats ont été tout aussi exacts.

Avant d'adopter définitivement le nouvel appareil à analyse que je propose aujourd'hui aux chimistes, j'ai dû l'essayer un grand nombre de fois ; il a été d'abord appliqué à l'analyse de divers produits, plus ou moins difficiles à brûler et d'une composition bien connue ; j'ai fait ainsi plus de cinquante expériences de contrôle, sans en manquer une seule ; l'appareil a toujours fonctionné régulièrement, et les résultats ont été des plus satisfaisants. Je crois qu'il est nécessaire et utile de consigner ici quelques-unes de ces analyses en choisissant des exemples dans des groupes différents.

I. *Amylène*, $C^{10}H^{10}$, *distillé à* 36 *degrés.*

					Composition calculée.
	gr		gr		
Matière brûlée...	0,467				
Acide carbonique.	1,460	Carbone..	0,398	85,30 p. 100	85,71
Eau...........	0,612	Hydrogène	0,068	14,54 »	14,29

II. *Benzine cristallisable*, $C^{12}H^{6}$, *distillée à* 82 *degrés.*

Matière brûlée...	0,628				
Acide carbonique.	2,131	Carbone..	0,5812	92,54 p. 100	92,3
Eau...........	0,442	Hydrogène	0,0491	7,82 »	7,7

III. *Naphtaline pure fondue*, $C^{20}H^{8}$.

Matière brûlée...	0,207				
Acide carbonique.	0,712	Carbone..	0,19416	93,70 p. 100	93,75
Eau...........	0,122	Hydrogène	0,01355	6,54 »	6,25

IV. *Naphtaline sublimée.*

Matière brûlée...	0,654				
Acide carbonique.	2,245	Carbone..	0,6122	93,61 p. 100	93,75
Eau...........	0,391	Hydrogène	0,0434	6,63 »	6,25

V. *Éther oxalique pur.*

					Composition calculée.
	gr		gr		
re brûlée...	0,432				
carbonique.	0,691	Carbone..	0,1884	43,62 p. 100	43,43
....	0,267	Hydrogène	0,0296	6,86 »	6,77

VI. *Acide benzoïque fondu*, $C^{14}H^6O^4$.

re brûlée...	0,500				
carbonique.	1,264	Carbone..	0,3447	68,93 p. 100	68,85
....	0,233	Hydrogène	0,02588	5,176 »	4,92

VII. *Sucre candi blanc séché à* 100, $C^{12}H^{11}O^{11}$.

re brûlée...	0,232				
carbonique.	0,354	Carbone..	0,09654	41,615 p. 100	42,10
....	0,142	Hydrogène	0,01577	6,80 »	6,43

VIII. *Même produit.*

re brûlée...	0,811				
carbonique.	1,241	Carbone..	0,33845	41,734 p. 100	42,10
....	0,485	Hydrogène	0,0539	6,6447 »	6,43

IX. *Même produit.*

re brûlée...	1,492				
carbonique.	2,284	Carbone..	0,62291	41,75 p. 100	42,10
....	0,883	Hydrogène	0,09811	6,5757 »	6,43

X. *Urée artificielle cristallisée séchée à* 100 *degrés*, $C^2H^4Az^2O^2$.

re brûlée...	0,500				
carbonique.	0,372	Carbone..	0,1014	20,28 p. 100	20,198
....	0,303	Hydrogène	0,03375	6,75 »	6,595

Acide cyanurique séché à 110 *degrés*, $C^6Az^3O^3$, 3HO, *produit par la décomposition du bromure de cyanogène.*

re brûlée...	0,521				
carbonique.	0,546	Carbone..	0,14891	28,57 p. 100	27,90
....	0,124	Hydrogène	0,01377	2,641 »	2,32

XII. *Cyaphénine distillée*, $C^{42}H^{15}Az^{3}$.

						Composition calculée.
	gr		gr			
Matière brûlée...	0,284					
Acide carbonique.	0,843	Carbone .	0,2299	80,97	p. 100	81,55
Eau..........	0,136	Hydrogène	0,0151	5,31	»	4,85

XIII. *Trichloracétamide*, $C^4Cl^3O^2AzH^2$.

Matière brûlée...	0,748					
Acide carbonique.	0,407	Carbone..	0,11298	15,105	p. 100	14,815
Eau.	0,103	Hydrogène	0,01144	1,53	»	1,235

XIV. *Éther méthylacétique pentabromé*, $C^8HBr^5O^4$, *de l'action du brome sur l'esprit-de-bois.*

Matière brûlée...	1,178					
Acide carbonique.	0,387	Carbone..	0,10554	8,96	p. 100	7,676
Eau..........	0,045	Hydrogène	0,005	0,424	»	0,213

XV. *Même produit obtenu par l'action du brome sur le citrate de potasse (bromoxaforme).*

Matière brûlée...	0,755					
Acide carbonique.	0,207	Carbone..	0,056455	7,476	p. 100	7,676
Eau..........	0,021	Hydrogène	0,0023	0,39	»	0,213

XVI. *Acide thiobenzoïque*, $C^{14}H^6S^2O^2$.

Matière brûlée...	0,204					
Acide carbonique.	0,459	Carbone..	0,12516	61,35	p. 100	60,87
Eau..........	0,077	Hydrogène	0,0085	4,191	»	4,347

XVII. *Substance cristallisée sulfurée de M. A. Girard*, *n*. (CHS).

Matière brûlée...	0,462					
Acide carbonique.	0,436	Carbone..	0,1189	25,734	p. 100	26,086
Eau..........	0,184	Hydrogène	0,02044	4,42	»	4,348

XVIII. *Sulfocyanhydrate d'ammoniaque fondu*, $C^2H^4Az^2S^2$.

Matière brûlée...	1,238					
Acide carbonique.	0,761	Carbone..	0,2075	16,76	p. 100	15,8
Eau..........	0,602	Hydrogène	0,067	5,41	»	5,26

XIX. *Houille brûlée dans un courant d'air.*

Matière concassée.	gr 1,00		gr	
Acide carbonique.	3,153	Carbone..	0,85982	85,98
Eau........ ...	0,473	Hydrogène	0,05255	5,25
Cendres.........	0,033	Cendres..	0,033	3,30

XX. *Charbon de cornues à gaz, sous forme de conducteurs prismatiques employés pour l'éclairage électrique, brûlé dans l'air.*

Matière concassée.	1,00			
Acide carbonique.	3,432	Carbone..	0,9359	93,59
Eau...........	0,107	Hydrogène	0,0118	1,18
Résidu........	0,032	Cendres..	»	3,20

XXI. *Carbone graphitoïde de la décomposition des huiles lourdes de goudron de houille, brûlé dans un courant d'air.*

Matière concassée.	1,00			
Acide carbonique.	3,556	Carbone..	0,9697	96,97
Eau...........	0,090	Hydrogène	0,0100	1,00
Résidu.........	0,00	Cendres..	»	0,00

Dosage en volume de l'azote des substances organiques. — Le tube métallique employé pour le dosage du carbone et de l'hydrogène des substances organiques peut servir également à la détermination en volume de l'azote contenu dans les mêmes substances.

La disposition de l'appareil reste à peu près la même; on remplit de cuivre réduit la nacelle placée dans la partie antérieure du tube, et on adapte, à l'extrémité correspondante, un tube en verre coudé, dont le bout plonge dans une cuvette à mercure, au-dessous d'une cloche à gaz. En arrière se trouve la grande nacelle remplie d'oxyde de cuivre, avec lequel on mélange grossièrement la matière à analyser; le bout voisin du tube métallique communique avec un flacon à trois tubulures, destiné à fournir un dégagement continu d'acide carbonique, d'abord avant l'expé-

rience, pour chasser complétement l'air de l'appareil, et ensuite à la fin, pour faire passer tout l'azote dans la cloche.

Pendant la combustion, on ferme un robinet placé entre le flacon à acide carbonique et le tube métallique, et alors le gaz, qui continue à se produire, s'échappe par un tube deux fois coudé qu'on fait plonger plus ou moins dans du mercure, en levant ou en abaissant l'éprouvette à pied qui contient le métal. Tant que le dégagement dure, le flacon reste plein d'acide carbonique, sans que l'air puisse y pénétrer; à la fin de l'expérience, on ouvre le robinet et on élève en même temps l'éprouvette à mercure, de manière à faire passer de nouveau l'acide carbonique dans l'appareil, pour déplacer le gaz azote qui s'y trouve et le faire rendre dans la cloche récipient où l'on a mis d'avance une solution concentrée de potasse.

L'expérience ainsi conduite ne présente aucune difficulté ; on obtient en général des résultats aussi exacts que par le procédé ordinaire dans les tubes en verre ; il est évident, d'ailleurs, que la disposition de l'appareil peut être modifiée à volonté; ainsi, rien n'empêcherait de faire le vide dans le tube avant la combustion, pour en retirer l'air, de le remplir alors d'acide carbonique, de répéter plusieurs fois ces manipulations et de continuer l'opération en suivant la marche ordinaire.

Le dosage de l'azote en volume est souvent le seul praticable, notamment pour certaines matières organiques très-stables, pour les engrais mêlés de nitrate, pour les sols arables. L'emploi des tubes en verre dans des mains exercées donne de bons résultats; cependant nous pensons que l'usage des tubes métalliques est préférable : le principal avantage que le procédé présente, c'est d'être plus rapide, mais il est aussi, en somme, beaucoup moins dispendieux.

L'application de l'analyse élémentaire à l'étude des produits de la chimie organique devient tous les jours plus fréquente; on y a recours pour établir la composition des

substances nouvelles, et c'est aussi un des meilleurs moyens à employer pour s'assurer de la pureté d'une substance connue.

Les procédés d'analyse décrits ci-dessus me paraissent réunir les conditions désirables de simplicité, de rapidité et d'exactitude. Un appareil à combustion, disposé comme celui que nous employons et établi en permanence dans un laboratoire, facilite beaucoup les recherches; c'est un moyen d'épreuve auquel on doit avoir constamment recours : il donne des indications nettes, pour ainsi dire invariables, et toujours utiles à connaître.

NOTE

sur un appareil à distillation fractionnée pour apprécier la valeur vénale des huiles essentielles qui proviennent de la calcination des houilles ou des schistes;

PAR M. V. REGNAULT.

On introduit aujourd'hui en France des quantités considérables d'huiles essentielles qui proviennent de la distillation des goudrons de houille ou de schiste. Ce sont des mélanges complexes, dont la valeur varie beaucoup suivant la nature et les proportions des essences les plus volatiles qu'ils contiennent. Les parties les plus volatiles sont employées, exclusivement, pour la fabrication des belles matières colorantes dérivées de la benzine; celles de volatilité moyenne sont utilisées pour les vernis et le dégraissage; enfin les moins volatiles servent à la fabrication de l'acide phénique, ou pour l'éclairage. Les industriels n'ont jusqu'ici d'autre moyen rapide pour apprécier la valeur de ces mélanges, qu'en les distillant avec un thermomètre et en notant les proportions qui passent entre diverses limites,

ivement croissantes, de température. L'administra- des douanes emploie le même procédé pour fixer les s qui doivent être perçus à l'entrée de ces matières.

is pour qu'une appréciation de ce genre ne donne pas des contestations fréquentes, il est indispensable que tion soit faite d'une manière parfaitement uni- e, et à l'aide d'appareils sensiblement identiques. On en effet qu'un même mélange de substances volatiles ntrera des températures de distillation très-différentes, vant que le réservoir du thermomètre sera plongé dans e bouillant, ou maintenu seulement dans la vapeur n échappe. Lorsque le réservoir plonge dans le li- la température s la même, suivant qu'on activera ou que l'on ralenti listillation.

L'administration des douanes m'a demandé de faire construire un appareil, d'un maniement facile, et par lequel la plupart des incertitudes seraient évitées. Je donne ici la description de l'appareil auquel je me suis arrêté, persuadé qu'il peut également rendre des services dans les laboratoires de chimie, où l'on a souvent besoin de séparer les substances par des distillations fractionnées.

La *figure, Pl. VI*, représente une coupe verticale de l'appareil. Il se compose d'une petite chaudière cylindrique en cuivre A, munie d'une petite tubulure *a*, et d'un col recourbé *bc*. Le col *bc* s'engage à frottement dans la tubulure latérale *d* du réfrigérant B. Le réfrigérant se compose d'un gros cylindre en laiton *ef*, terminé, en haut et en bas, par des tubes métalliques plus étroits *fg* et *ei*. L'ensemble est maintenu, hermétiquement, dans un manchon métallique *mn*. Un courant d'eau, que l'on règle à l'aide du robinet *r*, arrive dans l'entonnoir *o* qui surmonte le tube latéral *on*; l'excès d'eau se déverse par une tubulure *p* ajustée vers le haut du manchon.

L'appareil pose sur un trépied P, P, P fixé au manchon. Le trépied porte une coulisse horizontale *hl*, dans laquelle

glisse un support V garni de cinq tubes de verre bouchés par le bas, juxtaposés et divisés en centimètres cubes. On peut ainsi mener, successivement, l'ouverture de chacun des tubes divisés sous l'orifice *i* du réfrigérant.

Voici maintenant la manière d'opérer :

On prend avec une même pipette, semblable à celles que l'on emploie pour les essais alcalimétriques, pour les essais des matières d'argent, etc., etc., 100 centimètres cubes de l'huile à essayer; on fait couler l'huile, par la tubulure *a*, dans la cornue A; le niveau du liquide ne doit pas s'élever notablement au-dessus du tiers de la cornue. A l'aide d'un bouchon, on ajuste le thermomètre T dans la tubulure *a*. La longueur de ce thermomètre, sa graduation et son ajustement dans le bouchon, doivent être tels, que le réservoir ne plonge pas dans le liquide, et que la division 80 degrés sorte à peine du bouchon. La portion de la colonne mercurielle, non plongée dans la vapeur, se trouve ainsi la même, à températures égales, dans toutes les expériences.

La distillation du liquide est produite par un bec de gaz ou, à son défaut, par une lampe à alcool S, que l'on peut régler à volonté.

Supposons, pour fixer les idées, que l'on veuille classer le mélange :

1° En essences qui distillent avant 100 degrés,

2° En essences passant de 100 à 120 degrés,

3° En essences passant de 120 à 140 degrés,

4° En essences passant de 140 à 160 degrés,

5° En essences passant de 160 à 180 degrés.

Le support V est placé de façon que le tube n° 1 soit sous la tubulure *i*. On met le liquide en ébullition, et tant que la température ne dépasse pas 100 degrés, on recueille le produit distillé dans le tube n° 1. Aussitôt que la température monte au-dessus de 100 degrés, on tire le support V pour amener le tube n° 2 sous la tubulure *i*, et on l'y laisse jusqu'à ce que la température commence à dé-

passer 120 degrés. On amène alors le tube n° 3 sous la tubulure *i*, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le thermomètre T dépasse 180 degrés, le tube n° 5 se trouvant alors sous la tubulure *i*. On éteint la lampe, l'opération est terminée.

Dans cette manière d'opérer, la condensation des vapeurs est complète, il ne s'en échappe pas sensiblement par la tubulure *g*; le liquide condensé s'écoule par le tube *ei*, et se met en équilibre de température avec l'eau froide qui arrive par le tube latéral *on*. Ainsi les liquides recueillis successivement dans les tubes divisés 1,2,3,4,5, sont à la même température, qui est à peu près celle de l'air ambiant. On inscrit les volumes en centimètres cubes qu'ils occupent, et l'on *admet* que ces centimètres cubes représentent les centièmes en poids des diverses essences qui se trouvent dans le mélange primitif. On fait ici une petite erreur, puisque l'on ne tient pas compte des différences de densité de ces liquides; mais l'erreur est négligeable dans des appréciations de ce genre parce que les densités ne varient qu'entre de faibles limites. On pourrait d'ailleurs en faire la correction, si on la jugeait utile.

Le même appareil peut servir dans les laboratoires de chimie. Pour opérer sur de plus grandes quantités de liquide que l'on veut soumettre à des distillations fractionnées, on remplace la petite cornue A par une autre de plus grande capacité, de 1 à 2 litres, etc., etc. Enfin, la même disposition permet de déterminer les températures d'ébullition plus exactement qu'on ne le fait ordinairement, et de reconnaître si un liquide que l'on suppose pur présente, bien réellement, une température constante pendant toute la durée de sa distillation.

MÉMOIRE SUR LES LOIS DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE POLARISATION;

PAR M. A. CROVA.

Je me suis proposé, dans ce travail, de chercher la loi générale de la variation de la polarisation en fonction de l'intensité du courant qui traverse un voltamètre.

I.

UNITÉS ADOPTÉES.

1° L'unité d'intensité est celle du courant qui, dans une heure, décompose 1 équivalent d'eau (9 milligrammes).

Je me suis servi, pour mesurer les intensités des courants, de deux boussoles de sinus de sensibilités différentes; la plus sensible a deux fils régulièrement tordus l'un autour de l'autre. On peut faire varier sa sensibilité en se servant d'un ou deux fils pour faire passer le courant; l'aiguille est suspendue à un fil de soie sans torsion; on observe sa position au moyen d'un microscope muni d'un micromètre; à chaque observation on fait coïncider le trait médian tracé sur un réticule porté par l'aiguille, avec un trait déterminé du micromètre. Les déviations sont observées à moins d'une minute près. Cette boussole me permet d'évaluer rigoureusement les intensités à partir de zéro jusqu'à 0,8; l'autre, moins sensible, permet de les mesurer jusqu'à l'intensité = 10. J'ai déterminé les constantes de ces deux instruments à l'aide d'un voltamètre à sulfate de cuivre très-pur et neutre : le courant d'un élément constant traversait la boussole, un rhéostat et le voltamètre; le dépôt de cuivre se faisait sur une lame de platine, on le dissolvait ensuite dans l'acide azotique : la différence du poids de la lame, avant et après la dissolution, donnait le poids du cuivre déposé.

2° L'unité de résistance est la résistance à 0 degré d'une

colonne de mercure de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre carré de section.

Je me suis servi dans mes expériences de mercure pur provenant de la décomposition de l'oxyde par la chaleur, et lavé ensuite à l'eau acidulée par l'acide azotique.

Comme il serait trop incommode de faire varier la résistance du circuit par l'introduction de colonnes de mercure de longueur variable, je me suis servi de rhéostats dont la résistance est mesurée par la longueur d'une colonne de sulfate de cuivre en dissolution ; on ramène ensuite, par le calcul, cette longueur à celle d'une colonne de mercure à 0 degré, d'égale résistance et de 1 millimètre carré de section.

Le sulfate de cuivre du commerce n'étant jamais rigoureusement pur, j'ai préparé celui dont je me suis servi dans mes expériences, en faisant bouillir du cuivre galvanoplastique avec de l'acide sulfurique distillé. Les disques de cuivre qui servent à transmettre le courant dans les rhéostats sont aussi en cuivre galvanoplastique ; il en est de même du cuivre et du sulfate de cuivre des voltamètres. L'emploi de ces corps parfaitement purs est le seul moyen d'éviter les irrégularités que l'on remarquerait, si l'on se servait pour des expériences un peu délicates de lames de cuivre et de sulfate de cuivre du commerce.

Pour éliminer l'incertitude qui existe toujours lorsque l'on se sert d'une solution saturée de sulfate de cuivre, la quantité de sel dissous variant avec la température à laquelle a été faite la saturation, et d'un autre côté pour éviter que pendant les expériences la solution saturée ne cristallise par un abaissement de température, je me suis servi de deux solutions dont les titres étaient rigoureusement déterminés.

La première, que j'appellerai *solution normale*, contient 20 grammes de sulfate cristallisé par 100 centimètres cubes de solution, c'est-à-dire $5^{gr},082$ de cuivre pur par 100 centimètres cubes.

La seconde, que j'appellerai *solution au dixième*, est la solution précédente étendue d'eau distillée de manière à occuper un volume dix fois plus grand. C'est avec cette solution que je charge les rhéostats lorsque je veux obtenir des résistances très-considérables.

Je vérifie de temps en temps le titre de mes solutions, en en faisant l'essai au moyen d'une solution titrée de sulfure de sodium par la méthode de M. Pelouze.

Je calcule les résistances de ces solutions par rapport à celle de l'unité adoptée, en interposant dans le circuit d'un élément constant un rhéostat chargé de la solution de sulfate de cuivre et un long tube de très-petit diamètre rempli de mercure, dont j'ai calculé la résistance absolue par la méthode que je vais indiquer; je n'ai plus qu'à chercher la longueur de la colonne du rhéostat qui offre la même résistance que le tube rempli de mercure.

Pour calculer la résistance d'un tube rempli de mercure, je me suis servi d'une méthode un peu différente de celle qu'a donnée M. Siemens (1) et que j'ai lieu de croire plus exacte.

Le tube, de 1 mètre de longueur à peu près, est fixé horizontalement à côté d'une règle divisée. Je m'assure préalablement, en faisant courir un index de mercure le long du tube, que son diamètre varie d'une manière continue et assez régulière. Si cette condition est remplie, je divise le tube en dix parties égales, par exemple. Soit l la longueur de chaque division : j'amène successivement un index de mercure au milieu de l'intervalle de deux divisions consécutives, et je mesure ses longueurs, h, h', h'',..., lorsque le milieu de l'index se trouve successivement à $\frac{l}{2}$, $\frac{3l}{2}$, $\frac{5l}{2}$,.... Soient s, s', s'',..., les sections du tube correspondant à ces valeurs de l, et p le poids de l'index de mercure : la lon-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 252.

gueur du tube comprise entre les milieux de deux divisions consécutives, $\frac{l}{2}$ et $\frac{3l}{2}$ par exemple, peut être considérée comme un tronc de cône dont les deux bases sont s et s' et la hauteur l; la résistance de la colonne de mercure comprise dans cet intervalle sera donc $\frac{l}{\sqrt{ss'}}$; celle de l'intervalle suivant $\frac{l}{\sqrt{s's''}}$; et celle du dernier intervalle $\frac{l}{\sqrt{s^{n-1}s^n}}$. Restent, aux deux extrémités du tube, deux longueurs égales chacune à $\frac{l}{2}$; on peut les supposer cylindriques et de sections s et s^n; la résistance totale du tube sera donc

$$R = l\left(\frac{1}{2s} + \frac{1}{2s^n} + \frac{1}{\sqrt{ss'}} + \frac{1}{\sqrt{s's''}} + \ldots + \frac{1}{\sqrt{s^{n-1}s^n}}\right).$$

Mais on a

$$shd = p$$

(d étant la densité du mercure et p le poids de l'index).

Donc

$$R = \frac{ld}{p}\left(\frac{h+h^n}{2} + \sqrt{hh'} + \sqrt{h'h''} + \ldots + \sqrt{h^{n-1}h^n}\right).$$

Pour introduire ces tubes dans le circuit, on les fixe sur une règle, après avoir engagé leurs extrémités dans des tubes recourbés, assez larges pour que la résistance du mercure qu'ils contiennent puisse être négligée. On établit les communications à l'aide de tiges de platine, dont la résistance est aussi négligeable. La résistance à t degrés est donnée par la formule

$$R_t = R_0(1 + 0,00095\,t).$$

0,00095 est le coefficient d'augmentation de conductibilité du mercure de 0 degré à 50 degrés trouvé par M. Esselbach (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 256.

Dans les résultats des observations qui seront rapportées dans ce travail, les résistances seront le plus souvent exprimées en millimètres de mon rhéostat. On pourra les rapporter aux unités adoptées, sachant que la résistance correspondant à 1 millimètre du rhéostat chargé de solution normale est égale à $0^m,884$ de mercure à 0 degré, et que s'il est chargé de solution au dixième, elle est égale à $4^m,330$.

II.

J'ai cherché la loi de la variation de la force électromotrice de polarisation, en fonction de l'intensité du courant qui traverse le voltamètre, par les deux méthodes suivantes :

1° Une méthode par opposition, donnant le rapport de la force électromotrice du voltamètre à celle d'un élément déterminé, en fonction de l'intensité du courant qui traverse le circuit;

2° Une méthode directe par laquelle on obtient, au moyen d'un interrupteur particulier, l'intensité absolue du courant donné par le voltamètre, en fonction de l'intensité absolue du courant qui le traverse.

Première méthode.

Le courant d'une pile traverse le voltamètre, la boussole des sinus et le rhéostat.

Le voltamètre est composé de deux tubes aussi cylindriques que possible, plongeant dans une solution de 1 partie en volume d'acide sulfurique pur et de 9 parties d'eau distillée. Deux spirales plates et horizontales, formées chacune d'un fil de platine recourbé et soudé à un tube de verre, peuvent se placer à différentes hauteurs dans les deux tubes. Cette disposition permet de laisser dégager les gaz provenant de la décomposition de l'eau, sans qu'ils puissent être portés par le mouvement du liquide sur l'électrode opposé; et l'on peut, en élevant ou en abaissant les

spirales, mesurer approximativement la résistance de l'appareil.

Soient : 1° $I, I', I'', \ldots$, les intensités du courant qui traverse le circuit; $h, h_1, h_2, \ldots$, les longueurs correspondantes de la colonne du rhéostat, le voltamètre étant dans le circuit;

2° $h', h'_1, h'_2, \ldots$, les longueurs que doit avoir la colonne du rhéostat pour que les intensités soient $I, I', I'', \ldots$, le voltamètre étant enlevé du circuit.

Soient A la force électromotrice de la pile; A' celle du voltamètre; R la résistance de l'ensemble de la pile, de la boussole et des fils; l celle du voltamètre.

Dans le premier cas, nous aurons

$$I = \frac{A - A'}{R + l + h},$$

dans le deuxième,

$$I = \frac{A}{R + h'}.$$

Donc

$$\frac{A - A'}{R + l + h} = \frac{A}{R + h'} \quad \text{et} \quad \frac{A'}{A} = \frac{h' - h - l}{R + h'}.$$

Soit n le nombre des éléments de la pile, et A_1 la force électromotrice d'un élément : $A = nA_1$.

Donc

$$\frac{A'}{A_1} = \frac{n(h' - h - l)}{R + h'}.$$

R est obtenu au moyen des valeurs de h' correspondant aux valeurs successives de I.

l s'obtient en abaissant les spirales du voltamètre jusqu'à les placer hors des tubes, presque en contact, de manière que la résistance du voltamètre soit négligeable. — Soit alors I l'intensité du courant qui traverse le circuit. On élève les spirales dans les tubes à une hauteur déterminée,

et la longueur dont il faut augmenter la colonne du rhéostat pour retrouver l'intensité primitive, donne la résistance du voltamètre. Dans plusieurs expériences cette résistance a été rendue négligeable.

Cette méthode est sujette à plusieurs causes d'incertitude dont voici les principales :

1° La valeur de l n'est jamais obtenue d'une manière absolument rigoureuse, et peut augmenter pendant une série d'expériences, par suite de la présence des gaz qui se dégagent à la surface des lames. Je diminue beaucoup cette cause d'erreurs, en ayant soin de disposer les expériences de manière que $h' - h$ soit aussi grand que possible, c'est-à-dire en opérant avec des résistances très-considérables; les variations de l sont alors négligeables en présence de $h' - h$.

Or, les valeurs de $h' - h$ ont dépassé dans la plupart des expériences $0^{m},50$, et quelquefois même 1 mètre de la solution au dixième, c'est-à-dire 4330 mètres de mercure à 0 degré.

L'emploi de résistances aussi considérables est indispensable, si l'on veut se mettre à l'abri des incertitudes auxquelles sont sujettes les déterminations de l et de R, ainsi que des causes d'erreurs suivantes :

2° Les lames de cuivre du rhéostat se polarisent faiblement pendant le passage du courant. J'ai toujours pu constater l'existence d'une polarisation sensible, lorsqu'on transmet un courant dans une solution de sulfate de cuivre pur et neutre, au moyen de lames de cuivre galvanoplastique. Or, la réaction due à cette force électromotrice inverse peut être représentée par une certaine longueur d'un conducteur homogène, longueur tout à fait négligeable lorsque h' est suffisamment grand.

3° A_1 n'est pas constant. En général, la force électromotrice d'une pile augmente avec la résistance du circuit; ces variations ont été mises en évidence par MM. Jacobi, Des-

pretz, de la Rive, Poggendorff et du M[illegible] [illegible]nce de [illegible]me elles paraissent tenir principalement à la [illegible]ion des lames métalliques de la pile, elles sont négligeables lorsqu'on se sert de piles de Daniell dont les zincs sont propres et bien amalgamés, et les solutions neutres et saturées; du reste, ces variations, si même elles se produisent dans ce cas, sont négligeables en présence des valeurs relativement grandes de h'.

Les premières expériences que j'ai faites m'ayant montré que le rapport $\frac{A'}{A_1}$ varie beaucoup pour de faibles variations de I, lorsque I est très-petit, et que ces variations sont extrêmement faibles lorsque I a une valeur suffisamment grande, j'ai, dans toutes les séries d'expériences, fait varier I dans le voisinage de zéro, d'une manière continue, au moyen d'un rhéostat, pour rendre successivement $I = i, 2i, 3i, \ldots, ni$. La valeur de i que j'ai adoptée dans mes premières expériences était $i = 0{,}0096$.

Avant d'aller plus loin, je dois indiquer quelques précautions qu'il est indispensable de prendre, si l'on veut obtenir des résultats concordants :

On sait que si l'on fait passer à travers un voltamètre le courant d'une pile constante, la force électromotrice inverse du voltamètre augmente graduellement; cette augmentation est accusée par une diminution de l'intensité du courant qui traverse le circuit. Dans la plupart des cas, cette diminution continue pendant plus d'une heure, et l'intensité finit par atteindre une valeur finale; si alors on augmente l'intensité du courant en diminuant la longueur de la colonne du rhéostat, la déviation de l'aiguille de la boussole, qui a augmenté brusquement, diminue encore lentement, et le même phénomène se reproduit, c'est-à-dire qu'on obtient une nouvelle valeur finale pour l'intensité du courant. Si, au contraire, on fait passer pendant quelque temps un courant très-intense à travers le

voltamètre, et qu'on introduise ce dernier dans un circuit traversé par un courant plus faible, mais de même sens que le premier, la force électromotrice du voltamètre se trouve un moment supérieure à la valeur finale qu'elle aurait atteinte sous l'action de ce second courant; aussi voit-on la déviation que l'on obtient aux premiers instants augmenter peu à peu par petites saccades, et, au bout de quelques minutes, atteindre une valeur fixe qu'elle conserve pendant très-longtemps, et qui est précisément la même que celle qu'on aurait observée, si on avait abandonné l'appareil à lui-même pendant plus d'une heure. Si on diminue l'intensité du courant en allongeant la colonne du rhéostat, le même phénomène se reproduit, et l'on arrive au bout de très-peu de temps à une nouvelle déviation finale.

En d'autres termes, à chaque valeur de I correspond une *valeur finale* de $\frac{A'}{A_1}$, valeur qu'on obtient rapidement, si pour arriver à l'intensité I on a affaibli le courant principal, mais qu'on n'atteint qu'à la longue, si pour avoir cette même intensité on a augmenté celle du courant direct.

En se basant sur cette remarque, on peut obtenir rigoureusement les *valeurs finales* de $\frac{A'}{A_1}$ correspondant à diverses valeurs de I.

Voici quelle a été la marche suivie dans les expériences :

Je laisse fonctionner pendant deux heures la pile mise en communication avec le voltamètre. Au bout de ce temps, j'introduis le rhéostat et la boussole dans le circuit; j'ai d'avance réglé le rhéostat de manière à obtenir la plus grande valeur de I que puisse accuser la boussole; j'allonge ensuite la colonne du rhéostat de manière à donner à I des valeurs décroissantes suivant une progression arithmétique, et j'attends à chaque observation quelques minutes pour m'assurer que l'aiguille reste bien immobile; je note les valeurs correspondantes h, h_1 h_2, . . . , du rhéostat.

Par un mouvement du commutateur, j'enlève le voltamètre du circuit, et je note les valeurs h', h'_1 h'_2, . . . , qu'il faut donner à la colonne du rhéostat pour obtenir la même série de valeurs de I. Comme la plus grande résistance que peut donner le rhéostat est souvent insuffisante pour amener la déviation de la boussole à ses plus petites valeurs, je calcule la longueur du rhéostat qu'il faudrait interposer dans le circuit pour obtenir les valeurs les plus faibles de I. Je me sers pour cela de la formule : $h' = \frac{A}{I} - R$, A et R (force électromotrice et résistance de la pile) étant données par les valeurs précédentes de h' dont j'obtiens ainsi la série complète.

Je dresse ensuite une table des valeurs successives de I et des valeurs correspondantes de $\frac{A'}{A_1}$; enfin, je trace la courbe dont les abscisses sont les I, et les ordonnées les valeurs de $\frac{A'}{A_1}$.

J'ai ainsi tracé les courbes d'un grand nombre de séries d'observations. Elles sont généralement d'une grande régularité; en cherchant l'équation qui représente le mieux tous les résultats de l'expérience, j'ai trouvé qu'aucune équation du second degré ne peut représenter exactement une série complète, mais que toutes les valeurs de $\frac{A'}{A_1}$ sont obtenues exactement par une équation de la forme

$$\frac{A'}{A_1} = C - Ne^{-\alpha I},$$

C, N et α, étant des constantes qu'on calcule au moyen d'un certain nombre d'observations.

Pour cela, mettons l'équation précédente sous la forme

$$y = C - Ne^{-\alpha x}.$$

Soient y, y', y'', y''', . . . , les valeurs de y correspon-

dant aux valeurs de

$$x = x, \quad x + i, \quad x + 2i, \quad x + 3i, \ldots,$$

croissant en progression arithmétique; on aura

$$e^{\alpha i} - e^{-\alpha i} = \frac{y'' + y' - y - y'''}{y'' - y'} = 2\text{K}, \quad .\text{C} = y' + \frac{y'' - y}{2k},$$

$$\text{Log N} = \frac{x' \log(\text{C} - y) - x \log(\text{C} - y')}{x' - x}.$$

Enfin, on pourrait avoir α au moyen de l'équation

$$\alpha = \frac{\log(\text{K} + \sqrt{\text{K}^2 + 1})}{i \log e}.$$

Mais il vaut mieux déduire sa valeur d'un certain nombre de valeurs de y, au moyen de la formule

$$\alpha = \frac{\log(\text{C} - y) - \log(\text{C} - y')}{(x' - x)\log e}.$$

Voici la formule qui a servi à calculer les résultats obtenus dans une série de treize observations :

FORMULE N° 1.

3 éléments Daniell (zinc amalgamé, eau salée; — cuivre, sulfate de cuivre).
Rhéostat chargé de solution au dixième. (Chaque millimètre égale 4^{m},330 de mercure.)
Résistance de la pile égale 8^{mm},61 du rhéostat.
Résistance du voltamètre égale 20 millimètres du rhéostat.

(1) $$\frac{\text{A}'}{\text{A}_1} = 2{,}479 - 0{,}293\, e^{-9{,}7916\,\text{I}}.$$

INTENSITÉS.	h.	$h'-h-l$.	$R+h'$.	$3\frac{h'-h-l}{R+h'}$.
0,096 × 0,2	608 mm	1858,94	2495,55	2,2356
0,3	374	1261,09	1663,70	2,2743
0,4	265	954,16	1247,77	2,2938
0,5	203	766,61	998,22	2,3034
0,6	158	645,24	831,85	2,3268
0,7	129	555,40	713,01	2,3367
0,8	108	488,00	624,61	2,3439
0,9	90	426,00	544,61	2,3466
1	78	392,50	499,11	2,3592
1,2	58,50	329,50	417,61	2,3673
1,4	39,75	266,25	334,61	2,3871
2	20	200,50	249,11	2,4147
3	1,75	138,25	168,61	2,4600

J'ai calculé à l'aide de la formule précédente quelques valeurs de $\frac{A'}{A_1}$ correspondant à diverses valeurs de I. La différence entre les valeurs calculées et celles que j'ai trouvées est toujours très-faible.

INTENSITÉS.	VALEURS DE $\frac{A'}{A_1}$		DIFFÉRENCES.
	Trouvées.	Calculées.	
0,096 × 0,2	2,2356	2,2362	+ 0,0006
0,4	2,2938	2,2778	— 0,0159
0,6	2,3268	2,3113	— 0,0155
0,8	2,3339	2,3409	— 0,0030
1	2,3592	2,3645	+ 0,0053
1,2	2,3673	2,3842	+ 0,0169
1,5	2,3871	2,4075	+ 0,0204
2	2,4147	2,4343	+ 0,0196
3	2,4600	2,4616	+ 0,0016

La plus grande différence n'atteint pas 0,01 en valeur relative.

FORMULE N° 2.

4 éléments Daniell, — rhéostat chargé de solution au dixième.
Résistance de la pile égale $12^{mm},5$ du rhéostat.
Résistance du voltamètre égale 20 millimètres du rhéostat.

Les résultats obtenus ont conduit à la formule

$$\frac{A'}{A_1} = 2,614 - 0,24\, e^{-2,01\, I}. \quad (2)$$

INTENSITÉS.	VALEURS DE $\frac{A'}{A_1}$		DIFFÉRENCES.
	Trouvées.	Calculées.	
0,096 × 1	2,4172	2,4161	− 0,0011
2	2,4524	2,4509	− 0,0015
3	2,4764	2,4795	+ 0,0031
4	2,5028	2,5031	+ 0,0003

La plus grande différence est encore inférieure, en valeur relative, à 0,01 de la valeur correspondante de $\frac{A'}{A_1}$.

FORMULE N° 3.

3 éléments de Grove de petite dimension.
Résistance moyenne de la pile égale $3^{mm},24$ (solution au dixième).
Résistance du voltamètre rendue négligeable.

$$\frac{A'}{A_1} = 1,435 - 0,27\, e^{-31,847\, I}. \quad (3)$$

…és.	VALEURS DE $\frac{A'}{A_1}$		DIFFÉRENCES.
	Trouvées.	Calculées.	
0,0785 × 1,5	1,2567	1,2495	— 0,0072
2	1,2645	1,2711	+ 0,0066
3	1,3011	1,3075	+ 0,0064
4	1,3221	1,3356	+ 0,0135
8	1,3899	1,3984	+ 0,0085
9	1,4163	1,4065	— 0,0098
10,6	1,4208	1,4159	— 0,0049
11	1,4205	1,4177	— 0,0028

…s différences sont encore inférieures à 0,01.

M. Poggendorff (1) a mesuré la force électromotrice d'un voltamètre dont les lames de platine plongeaient de deux pouces et demi dans l'acide sulfurique étendu ; j'ai constaté que les résultats qu'il a obtenus sont d'accord avec ma formule.

J'ai commencé par transformer les unités de M. Poggendorff (exprimées en centimètres cubes de mélange détonant à 0 degré et sous la pression de $0^m,76$, dégagés par minute) en unités électrochimiques (9 milligrammes d'eau décomposés par heure).

L'unité de M. Poggendorff valant 3,7 unités électrochimiques, j'ai multiplié par ce nombre les intensités indiquées sur le tableau de ses observations ; M. Poggendorff a mesuré deux séries de valeurs de la force électromotrice A' du voltamètre : l'une, en partant de la plus forte valeur de I, en mesurant les valeurs de A' correspondant aux valeurs décroissantes de I ; l'autre a été obtenue en fonction des valeurs croissantes de I.

(1) … imie et de Physique, 3e série, t. XX, p. 220.

En traçant les courbes de ces deux séries, on voit que la seconde présente des irrégularités bien plus fortes que la première. J'ai déjà indiqué la cause de ces irrégularités, et, d'après ce que j'ai dit, je ne me servirai que de la série correspondant aux valeurs décroissantes de I.

J'ai mesuré sur la courbe de ces observations les ordonnées correspondant à des valeurs de I croissant en progression arithmétique ; je m'en suis servi pour calculer les constantes de la formule suivante :

$$(4) \qquad A' = 28,36 - 4,56\, e^{-0,146\, I}.$$

INTENSITÉS.	VALEURS DE A' Observées.	VALEURS DE A' Calculées.	DIFFÉRENCES.
48,507	28,18	28,356	+ 0,176
43,845		28,352	+ 0,172
39,960	28,19	28,34	+ 0,15
28,157	27,92	28,28	+ 0,36
17,871	27,53	28,02	+ 0,49
10,434	27,03	27,36	+ 0,33
5,735	26,53	26,32	− 0,21
2,960	25,41	25,40	− 0,01

La plus grande différence est égale à 0,017 en valeur relative. (Elle correspond à I = 17,871.)

Or, la force électromotrice des deux éléments de Grove dont s'est servi M. Poggendorff étant 46,85, celle d'un élément est 23,425, et la formule précédente devient

$$\frac{A'}{A_1} = 1,2106 - 0,1946\, e^{-0,146\, I}.$$

Des formules précédentes on peut déduire les conséquences suivantes :

1° La polarisation croît avec l'intensité du courant qui

traverse le voltamètre, d'autant plus rapidement que ce courant est plus faible.

2° Il existe une polarisation limite qui ne peut être atteinte théoriquement que lorsque l'intensité du courant qui traverse le voltamètre est infinie. En effet, la formule

$$y = C - Ne^{-\alpha x}$$

donne pour $x = \infty$

$$y = C.$$

Mais, dans la pratique, cette limite est déjà atteinte lorsque l'intensité du courant est un peu considérable; la valeur du terme $Ne^{-\alpha x}$ est alors sensiblement nulle.

3° Il existe une polarisation initiale qui correspond au cas où $x = 0$; alors

$$y = C - N = \frac{A_0}{A_1}.$$

C'est la polarisation que l'on observerait si la force électromotrice du voltamètre, faisant équilibre à celle de la pile, était telle, que si elle augmentait d'une quantité infiniment petite, un courant permanent traverserait le circuit.

Pour bien concevoir cette polarisation initiale, supposons qu'on fasse communiquer les deux lames d'un voltamètre à eau acidulée avec les deux pôles d'un élément incapable de décomposer l'eau, d'un élément de Daniell, par exemple.

Si l'on a placé un galvanomètre dans le circuit, on observera, au moment où l'on établit la communication, une déviation très-forte dans le sens du courant de la pile. L'eau est donc décomposée, et les gaz accumulés sur les deux lames du voltamètre s'y trouvent dans un état de condensation particulier. La force électromotrice du voltamètre augmente alors avec la masse de gaz déposée sur les lames par le passage du courant; aussi voit-on la déviation du galvanomètre diminuer graduellement, et ne devenir nulle qu'au bout d'un certain temps.

Mais si l'on fait passer dans le voltamètre seul, pendant quelques minutes, le courant de 4 ou 5 éléments, de manière à produire un dégagement gazeux abondant, et qu'on l'introduise alors dans le circuit formé d'un élément et du galvanomètre, la lame sur laquelle se dégageait l'hydrogène communiquant avec le pôle négatif de l'élément, on voit aussitôt le galvanomètre accuser un courant inverse qui indique la prédominance momentanée de la force électromotrice du voltamètre sur celle de l'élément ; mais la déviation diminue rapidement, et l'aiguille se fixe d'une manière permanente au zéro.

Si l'on conçoit que la force électromotrice de la pile augmente graduellement, celle du voltamètre augmente aussi, de manière à lui être rigoureusement égale, jusqu'à un certain point tel, que si on le dépasse infiniment peu, les gaz se dégagent sur les lames, et un courant continu traverse le circuit. A partir de ce moment, la force électromotrice de polarisation cesse d'être égale à celle de la pile et suit la loi exprimée par la formule

$$y = C - Ne^{-\alpha x}.$$

C'est la valeur de la polarisation à ce moment-là que j'appelle polarisation initiale. Soit $\frac{A_0}{A_1}$ sa valeur, nous aurons

$$\frac{A_0}{A_1} = C - N.$$

La formule

$$\frac{A'}{A_1} = C - Ne^{-\alpha I}$$

peut alors se mettre sous une nouvelle forme :

$$\frac{A'}{A_1} = \frac{A_0}{A_1} + N\left(1 - e^{-\alpha I}\right).$$

La polarisation limite est alors $\frac{A_0}{A_1} + N$.

On voit donc que si l'on fait varier l'intensité du cou-

rant qui traverse le circuit, la polarisation du voltamètre variera entre deux limites qui sont A_0 et $A_0 + N$, et la loi de cette variation est la suivante :

« L'intensité du courant qui traverse le circuit, croissant suivant une progression arithmétique, l'excès de la polarisation limite sur la polarisation observée décroît suivant une progression géométrique. »

La formule de M. E. Becquerel, $p = A + BI - CI^2$, ne peut représenter exactement les résultats d'une série étendue d'observations ; je vais faire voir qu'elle est un cas particulier de la mienne, si l'on considère I comme l'intensité du courant qui traverse le voltamètre.

Développons en série e^x ; nous aurons :

$$e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{1.2} + \ldots + \frac{x^n}{1.2.3\ldots n} + \ldots,$$

$$e^{-\alpha x} = 1 - \frac{\alpha x}{1} + \frac{\alpha^2 x^2}{1.2} - \frac{\alpha^3 x^3}{1.2.3} + \ldots.$$

La formule que j'ai employée devient donc

$$y = \frac{A_0}{A_1} + N\left(\frac{\alpha x}{1} - \frac{\alpha^2 x^2}{1.2} + \frac{\alpha^3 x^3}{1.2.3} - \ldots\right),$$

ou bien

$$y = \frac{A_0}{A_1} + Bx - Cx^2 + Dx^3 - \ldots,$$

et si x est suffisamment petit,

$$y = \frac{A_0}{A_1} + Bx - Cx^2.$$

Pour des courants encore plus faibles, on aurait

$$y = \frac{A_0}{A_1} + Bx,$$

et la polarisation augmenterait proportionnellement à l'intensité du courant.

L'examen des formules (1), (2), (3), (4) pourrait faire

croire au premier abord que les valeurs de C sont trop considérables.

En effet, mettons-les sous la forme

$$\frac{A'}{A_1} = \frac{A_0}{A_1} + N(1 - e^{-\alpha x}).$$

Nous aurons

$$(1) \qquad \frac{A'}{A_1} = 2,186 + 0,293 \left(1 - e^{-9,7916\,I}\right),$$

$$(2) \qquad \frac{A'}{A_1} = 2,374 + 0,24 \left(1 - e^{-2,01\,I}\right),$$

$$(3) \qquad \frac{A'}{A_1} = 1,165 + 0,27 \left(1 - e^{-3,1847\,I}\right),$$

$$(4) \qquad \frac{A'}{A_1} = 1,016 + 0,194 \left(1 - e^{-0,146\,I}\right).$$

Les valeurs de $\frac{A_0}{A_1} = C - N$ paraissent d'abord trop élevées, car on sait que deux éléments Daniell ou un élément de Grove décomposent l'eau ; et d'après les deux premières formules, la force électromotrice initiale du voltamètre est supérieure à celle de deux éléments Daniell.

Cette apparente contradiction s'explique facilement, si l'on observe, comme je l'ai déjà fait, que la force électromotrice du voltamètre n'arrive que lentement à sa valeur finale ; qu'en employant un élément Daniell pour décomposer l'eau, ce n'est qu'au bout d'un certain temps que l'aiguille d'un galvanomètre placé dans le circuit se fixe au zéro, et que les fils du voltamètre se couvrent de petites bulles gazeuses.

J'ai vérifié qu'en employant deux éléments Daniell pour décomposer l'eau, il y a d'abord dégagement gazeux et une forte déviation dans le sens du courant direct ; le dégagement diminue ensuite peu à peu, et devient imperceptible au bout de quelque temps. Enfin, au bout d'un à deux jours, l'aiguille d'un galvanomètre placé dans le circuit est

tombée au zéro et l'on n'observe plus aucune trace de dégagement gazeux; mais, si au moyen d'un commutateur on renverse le courant de la pile, l'aiguille est violemment lancée, le dégagement gazeux recommence pour cesser de nouveau au bout de quelque temps, et l'aiguille finit par revenir au zéro : j'ai obtenu les mêmes résultats en opposant au voltamètre un élément de Grove. Il faut prendre quelques précautions pour réussir ces expériences : il faut éviter l'agitation des électrodes et faire en sorte que l'action de l'air ne dépolarise pas l'électrode négatif. Du reste, je démontrerai directement, dans la suite de ce travail, que la force électromotrice initiale du voltamètre est toujours supérieure à celle de deux éléments Daniell.

III.

La formule

$$y = \frac{A_0}{A_1} + N\left(1 - e^{-\alpha x}\right)$$

peut servir à étudier les causes qui influent sur la polarisation; pour cela, nous ferons varier la température, la surface des lames du voltamètre, etc., et nous chercherons, dans chaque série d'observations, de quelle manière ont varié les constantes de la formule.

Pour arriver rapidement à la formule cherchée, observons qu'il suffit de quatre observations, correspondant à des valeurs de I croissant en progression arithmétique, pour déterminer les trois constantes A_0, N et α.

En effet, on peut voir qu'il faut quatre valeurs de y pour déterminer 2K; on en tirera deux valeurs de C qui devront être identiques. On obtiendra de même deux valeurs de N, dont on prendra la moyenne, si elles ne sont pas identiques; enfin, on aura quatre valeurs de α dont on prendra aussi la moyenne. Pour que les valeurs de ces constantes soient aussi exactes que possible, il est bon que les quatre observations correspondent à des valeurs de I suffisamment éloignées, et équidistantes dans toute la partie

de la courbe qui ne se confond pas sensiblement avec l'asymptote.

Les quatre valeurs de I que j'ai adoptées dans mes expériences sont

$$0{,}0785 \times 1,\ 2,\ 3 \text{ et } 4.$$

Influence de la température et de la pression sur la polarisation.

Quatre éléments Daniell. — Voltamètre à spirales de platine, dont la résistance a été rendue négligeable. — Rhéostat chargé de la solution au dixième.
Résistance de la pile = 9 millimètres du rhéostat.

Le voltamètre a été maintenu pendant une première série d'expériences à la température de la glace fondante, et à 100 degrés pendant la seconde série.

INTENSITÉS.	VALEURS DE $h'-h$ le voltamètre étant à 0°.	à 100°.	$R+h'$.	VALEURS DE $\frac{4(h'-h)}{R+h'}$ à 0°.	à 100°.	DIFFÉRENCES.
0,0785×0,5	549 mm	434	780	2,740	2,225	0,515
1	278	227	390	2,851	2,328	0,523
2	142,75	118	195	2,928	2,420	0,508
3	97,50	81	130	3,000	2,492	0,508
4	74	61,71	97,50	3,036	2,534	0,502
					Moy....	0,511

Il résulte de l'inspection de ce tableau que les courbes qui représentent les valeurs de la polarisation à 0 et à 100 degrés sont parallèles, puisque la différence de leurs ordonnées est sensiblement constante.

Les deux équations qui les représentent doivent être de la forme

$$\begin{cases} y = \dfrac{A_0}{A_1}\left(+N\ 1 - e^{-\alpha x}\right), \\ y' = \dfrac{A'_0}{A_1} + N'\left(1 - e^{-\alpha' x}\right). \end{cases}$$

Si on avait $N = N'$ et $\alpha = \alpha'$, on en déduirait

$$y - y' = \frac{A_0}{A_1} - \frac{A'_0}{A_1} = \text{const.} = 0,511.$$

En effet, les résultats obtenus sont représentés par les formules

$$\text{à } 0^\circ \ldots \frac{A'}{A_1} = 2,60 + 0,534\left(1 - e^{-7,544\,\mathrm{I}}\right),$$

$$\text{à } 100^\circ \ldots \frac{A'}{A_1} = 2,09 + 0,534\left(1 - e^{-7,554\,\mathrm{I}}\right).$$

INTENSITÉS.	VALEURS DE $\frac{A'}{A_1}$ A 0°		DIFFÉRENCES.	VALEURS DE $\frac{A'}{A_1}$ A 100°		DIFFÉRENCES.
	Trouvées.	Calculées.		Trouvées.	Calculées.	
0,0785×0,5	2,740	2,737	− 0,003	2,225	2,227	+0,002
1	2,851	2,839	− 0,012	2,328	2,329	+0,001
2	2,928	2,971	+ 0,043	2,420	2,461	+0,041
3	3,000	3,043	+ 0,043	2,492	2,534	+0,042
4	3,036	3,084	+ 0,048	2,534	2,574	+0,040

Ces formules nous conduisent aux conséquences suivantes :

1° Que la polarisation obéit à la même loi de variation entre les limites de 0 et de 100 degrés ;

2° Que la polarisation diminue lorsque la température s'élève ; mais que, quelle que soit l'intensité du courant qui traverse le voltamètre, la différence des polarisations à 0 et à 100 degrés est constante.

Ainsi, dans la formule

$$\frac{A'}{A_1} = \frac{A_0}{A_1} + N\left(1 - e^{-\alpha x}\right),$$

A_0 seul varie avec la température ; il diminue lorsque la température s'élève.

On peut tirer de ces résultats une conséquence importante :

Les variations de la force électromotrice de polarisation ne tiennent pas, comme le pense M. de la Rive (1), à l'inconstance que présente toujours plus ou moins la polarité secondaire de l'électrode positif, à cause de la présence à cet électrode d'une proportion plus ou moins grande d'oxygène ozoné.

En effet, l'on sait que dans l'électrolyse de l'eau, l'oxygène ozoné se forme en quantité d'autant plus considérable que la température est plus basse; or, si la variation de la force électromotrice de polarisation tenait à la présence d'une quantité plus ou moins grande de ce corps à l'électrode positif, cette variation devrait être différente à 0 et à 100 degrés.

De même, il est impossible que ces variations tiennent à la formation de bioxyde d'hydrogène au pôle positif, car l'eau oxygénée, même en solution étendue, se décompose à 40 ou 50 degrés. Lorsque le voltamètre était porté à 100 degrés, les bulles de gaz dilatées par la chaleur se dégageaient rapidement et agitaient l'eau acidulée. Comme les spirales de platine étaient hors des tubes et très-près l'une de l'autre, il est impossible d'admettre, dans ce cas du moins, que l'accroissement de la polarisation pourrait être causé par les couches liquides saturées de gaz qui environneraient les lames, et dont la polarisation s'ajouterait à la leur.

J'ai aussi cherché l'influence de la pression sur la polarisation. Pour cela, les deux spirales de platine ayant été amenées au bas des tubes et très-près l'une de l'autre, à 5 centimètres au-dessous de la surface du liquide, pour éviter autant que possible la dépolarisation de l'électrode négatif pendant qu'on ferait varier la pression, j'ai placé le

(1) *Traité d'Électricité*, t. II, p. 747.

voltamètre sous le récipient de la machine pneumatique, et j'ai laissé passer le courant de 4 éléments Daniell, pendant trois heures, sous la pression atmosphérique. Au bout de ce temps, j'ai fait une première série de quatre observations; ensuite, l'aiguille de la boussole ayant été amenée sous le fil du réticule au moyen du rhéostat, la déviation étant par exemple de 44 degrés, on a fait le vide dans le récipient pendant que j'examinais si l'aiguille éprouvait quelque variation. J'ai toujours observé que, même en poussant la raréfaction de l'air aussi loin qu'on peut le faire avec une bonne machine, la variation de la polarisation a toujours été trop faible pour pouvoir être mesurée et même pour pouvoir être constatée. J'ai refait les mêmes observations, les déviations étant successivement 5, 10 degrés, 20° 20′, 31° 29′ et 44 degrés, et j'ai toujours observé qu'au moment où l'on commençait à faire le vide en opérant aussi vite que possible, l'aiguille accusait un accroissement de déviation d'une à deux minutes, puis revenait à sa position primitive; le dégagement gazeux devenait extrêmement rapide et le liquide était très-agité; pendant ce temps, l'aiguille éprouvait quelques oscillations très-légères autour de sa position d'équilibre, et le vide ayant été maintenu assez longtemps, je n'ai pu constater aucune variation appréciable. En laissant rentrer l'air rapidement, la déviation diminuait d'une à deux minutes pour revenir presque aussitôt à sa valeur primitive, et quoiqu'il y eût une différence énorme entre la rapidité avec laquelle les gaz s'échappaient dans les deux cas, le dégagement étant peu visible sous la pression atmosphérique et violent dans le vide, la polarisation est restée constante, et il m'a été impossible d'obtenir deux séries d'observations différentes pour la polarisation dans le vide et sous la pression atmosphérique.

M. E. Becquerel (1) a conclu de ses expériences que la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 230.

polarisation, quoiqu'à peu près la même, est plutôt un peu plus grande dans le vide que dans l'air. Je pense, comme M. E. Becquerel, que la différence qu'il a observée en faveur de l'appareil placé dans le vide est due à ce que le gaz oxygène qui reste dissous dans l'eau dépolarise en partie la lame recouverte d'hydrogène, ce qui n'a pas lieu dans le vide. Dans mes expériences j'ai pris soin d'éviter cette action secondaire; aussi n'ai-je observé aucune différence de la force de polarisation dans les deux cas.

Il résulte aussi de ces expériences que la variation de la polarisation n'est pas due à la polarisation des couches liquides saturées de gaz qui environnent les électrodes, puisque dans le vide la loi de sa variation est la même que dans l'air, et qu'alors les gaz ne se dissolvent pas dans l'eau acidulée du voltamètre.

La surface des lames décomposantes exerce une influence très-grande sur la polarisation ; l'intensité du courant qui traverse le voltamètre restant constante, la polarisation est d'autant plus considérable que la surface des lames est plus petite. Dans une série d'expériences, la surface immergée des lames de platine étant de 42 millimètres carrés, la polarisation a augmenté de 2,506 à 3,050, l'intensité du courant direct variant de 0,0785 à 0,785 $\times$ 4; la surface immergée étant $42^{mmc} \times 4$, la polarisation a varié, entre les mêmes limites d'intensité, de 2,164 à 2,423, la force électromotrice d'un élément Daniell étant prise pour unité. J'ai construit les courbes d'un certain nombre de séries d'observations; les valeurs de la polarisation paraissent converger vers une même limite indépendante de la surface des lames, lorsque l'intensité du courant qui traverse le voltamètre tend vers zéro; et pour une même intensité, la différence des polarisations des lames de surfaces différentes est d'autant plus grande que cette intensité est plus considérable; de sorte que la polarisation initiale paraît être indépendante de la surface des lames.

Ces résultats se conçoivent parfaitement; car, dans certaines limites, la valeur de la polarisation est d'autant plus grande que la densité du courant direct est plus considérable; mais cette densité restant constante, la polarisation est-elle invariable? C'est ce que je n'ai pu encore décider; dans une autre série d'expériences, en opérant entre les limites d'intensité 0,0785 et 0,314, j'ai trouvé que la densité du courant restant constante et égale à $\frac{0,0785}{44^{\text{mmc}}}$, la valeur de la polarisation a été 2,49, 2,39, 2,29 et 2,18, lorsque la surface des lames variait comme 1, 2, 3, 4. Je me propose d'approfondir cette question, qui, pour être traitée d'une manière précise, demande beaucoup de temps et de soins. En résumé, dans la formule

$$\frac{A'}{A_1} = C - Ne^{-\alpha t},$$

les coefficients C, N et α varient avec les circonstances de l'expérience de la manière suivante :

La polarisation initiale C — N et la polarisation limite C diminuent lorsque la température du voltamètre s'élève; mais leur différence est toujours constante. Le coefficient α, dont dépend la variation plus ou moins rapide de la polarisation entre les deux limites C — N et C, est, pour des lames de même nature, d'autant plus petit que leur surface est plus grande. Il varie, pour un même voltamètre, avec l'état de la surface des lames; en effet, lorsque celles-ci ont longtemps servi à la décomposition de l'eau, la lame positive finit par noircir par suite de la désagrégation de la surface du platine. Cette altération, même lorsqu'elle est assez faible pour n'être pas visible, produit d'une expérience à l'autre des variations assez grandes dans la valeur du coefficient α.

On peut conclure des observations précédentes que la force électromotrice de polarisation dépend, dans certaines

limites, de la masse plus ou moins grande des gaz condensés à la surface des électrodes; en effet, tant qu'il n'y a pas de dégagement gazeux à leur surface, la force électromotrice du voltamètre est égale à celle de la pile, la force de celle-ci variant de zéro à la polarisation initiale; au delà, le dégagement gazeux a lieu, et l'intensité du courant qui traverse le voltamètre, ou bien la quantité de gaz dégagée à la surface des lames, augmentant, la polarisation continue à croître de plus en plus faiblement. On serait ainsi conduit à cette idée que, même pendant le dégagement gazeux, les variations de la force électromotrice du voltamètre seraient dues à l'accroissement de la condensation des gaz à la surface des lames, que cette condensation augmenterait d'autant moins rapidement que le dégagement gazeux serait plus considérable, et qu'elle tendrait vers une limite déterminée qui serait atteinte lorsque le dégagement est suffisamment rapide. La chaleur tend à diminuer cette condensation, et nous avons vu qu'elle diminue la polarisation d'une quantité constante, quelle que soit la rapidité du dégagement. Enfin, la nature de cette condensation serait tout à fait différente de celle qu'on peut obtenir par un accroisment de pression.

IV.

Si, après avoir fait passer pendant quelque temps le courant d'une pile à travers un voltamètre, on établit la communication de ses deux lames décomposantes avec les fils d'un galvanomètre, on voit l'aiguille se dévier fortement et accuser un courant inverse du courant principal.

Ce courant s'affaiblit rapidement, par suite de la combinaison des éléments gazeux déposés à la surface des lames et à cause de la polarisation inverse qui se produit rapidement à la surface des électrodes et qui annule bientôt le courant observé dans le premier instant. Mais concevons qu'au moyen d'un commutateur convenablement disposé on établisse, à des intervalles de temps très-courts, la com-

munication des deux lames décomposantes alternativement avec les deux pôles de la pile et avec les fils d'un galvanomètre, nous obtiendrons, si ces alternatives sont suffisamment rapprochées, un courant intermittent qui imprimera à l'aiguille du galvanomètre une déviation permanente si la durée des intermittences reste elle-même constante.

L'appareil dont je me suis servi pour réaliser cette expérience est composé (*fig.* 1, *Pl. VI*) de deux disques en bois dur pouvant recevoir un mouvement rapide de rotation autour d'un axe commun passant par leurs centres, perpendiculairement à leurs plans. Dans chaque disque sont incrustées dix lames de cuivre de 1 centimètre de largeur et dirigées suivant dix rayons équidistants. Le rayon des disques est de 95 millimètres, et par conséquent leur circonférence vaut $596^{mm},79$; donc, à la circonférence du disque, la longueur de l'arc en bois compris entre deux lames de cuivre est égale à $49^{mm},679$.

Les dix lames arrivent au contact l'une de l'autre à $15^{mm},925$ du centre, et sont mises en communication permanente par une partie annulaire en cuivre qui forme leur prolongement. Ce système est isolé de l'axe par un anneau en ivoire.

Sur un banc fendu longitudinalement, au milieu duquel tourne le système des deux disques, se trouvent deux ressorts : l'un fixe M, dont l'extrémité en platine presse constamment sur la partie métallique commune aux dix rayons; l'autre, N, mobile le long d'une règle prismatique verticale, porte à son extrémité une tige cylindrique en platine qui presse assez fortement sur le disque, et qui peut ainsi se déplacer le long de la verticale passant par l'axe de rotation.

Les deux disques sont absolument identiques, isolés soigneusement l'un de l'autre, et la position des deux ressorts N est indiquée par une même échelle en ivoire, graduée en millimètres. On imprime aux deux disques un mouvement

rapide de rotation, soit au moyen d'engrenages mis en mouvement par une manivelle, soit au moyen d'une machine électromotrice.

Cela posé, supposons que, les ressorts mobiles étant au zéro de la graduation, la tige de platine soit tangente à deux lames consécutives.

Soit alors d la distance verticale du centre de la tige de platine à l'axe de rotation.

Si nous élevons le ressort mobile et si nous faisons tourner les disques avec une vitesse suffisamment grande, un courant transmis du ressort M au ressort N de l'un des disques imprimera à l'aiguille d'une boussole une déviation permanente qui dépendra de la position du ressort N.

M. Pouillet a démontré le premier qu'une série de courants intermittents de même période imprime à l'aiguille d'un galvanomètre une déviation constante, si les intermittences sont suffisamment rapprochées; que l'intensité du courant obtenu est indépendante de la vitesse de rotation de l'interrupteur et que l'intensité I de ce courant est égale à son intensité primitive I_0 (qu'il a lorsque le courant passe sans intermittences), multipliée par le rapport du temps du passage du courant à ce même temps augmenté de celui de l'interruption.

Dans mon appareil, ce rapport est égal à celui de la largeur d'une lame de cuivre à la somme de cette largeur et de celle de l'arc isolant compris entre deux lames aux points touchés par le ressort.

Soit n la distance du ressort mobile au zéro; nous aurons

$$I = I_0 \frac{d}{d+n}.$$

En faisant $n = 0, d, 2d, 3d, \ldots$, nous aurons

$$I = I_0, \frac{I_0}{2}, \frac{I_0}{3}, \frac{I_0}{4} \ldots.$$

Avant d'employer cet appareil pour l'étude des courants de polarisation, j'ai vérifié la loi de M. Pouillet de la proportionnalité des intensités aux quantités d'électricité. Il suffit, pour cela, de déterminer une fois pour toutes les valeurs de d, et de donner à ces valeurs $n = 0, d, 2d, \ldots$

La valeur de d était pour mon appareil de $16^{mm},6$; les déviations trouvées n'ont différé des déviations calculées que de quelques minutes, tantôt en plus, tantôt en moins.

Le nombre des interruptions a varié de 10 à 20 par seconde.

L'intensité correspondant à une déviation de 10 degrés est 0,096.

Si la vitesse des disques augmente graduellement, la déviation diminue d'autant plus rapidement que le ressort N est plus élevé. Je me suis assuré que cet affaiblissement tenait à l'imperfection des contacts, causée par les vibrations des ressorts. J'y ai remédié en augmentant considérablement la force du ressort qui presse la tige de platine sur le disque en mouvement. Cependant, au delà de 10 tours par seconde, l'affaiblissement commence à se faire sentir lorsque le ressort mobile est à $16^{mm},6$. Ainsi, la déviation de la boussole étant de $37° 12'$ est restée invariable lorsque la vitesse a augmenté graduellement jusqu'à 10 tours par seconde. Lorsqu'elle a atteint 30 tours par seconde, elle n'était plus que de 12 degrés, et la vitesse ayant augmenté jusqu'à 50 tours par seconde, la déviation n'était plus que de 9 degrés.

M. Guillemin, dans un travail récent (1), a montré que l'on peut, à l'aide d'interrupteurs convenables, établir des durées de contact métallique qui ne dépassent pas $\frac{1}{5000}$ de seconde. Avec mon appareil, la plus petite durée de contact métallique a été obtenue d'une manière sûre lorsque la durée de chaque passage du courant a été de $\frac{1}{200}$ de seconde.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 385.

Dans la plupart de mes expériences, le temps de chaque passage du courant a varié entre $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{50}$ de seconde.

M. Pouillet a parlé, dans son *Traité de Physique*, de la nécessité de disposer l'interrupteur de manière à éviter toute vibration des ressorts. M. Guillemin y est arrivé en plaçant sur chaque ressort une espèce d'étouffoir destiné à amortir ses vibrations. J'ai déjà dit comment j'ai pu les éviter, du moins dans les limites de mes expériences, en faisant usage de ressorts en acier assez forts, dont j'augmentais à volonté la pression au moyen d'une vis.

V.

Pour étudier avec cet appareil les courants de polarisation, je dispose les deux disques de manière que le milieu de chaque lame de cuivre de l'un corresponde au milieu de l'arc en bois de l'autre; on peut alors disposer les deux ressorts mobiles de manière qu'au moment où le contact cesse entre la tige de platine et une lame de cuivre de l'un des disques, il s'établisse entre la tige et une lame de l'autre, en observant bien, cependant, que le contact métallique n'ait pas lieu simultanément sur les deux disques pendant un temps appréciable, quelque petit qu'il soit.

Pour y arriver, il faut que le rapport du temps du passage du courant à celui de son interruption sur l'un des disques soit égal au rapport du temps de l'interruption à celui du passage sur l'autre.

Donc, si pour obtenir les intensités $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, ... l'un des ressorts doit être placé à

$$16^{mm},6, \quad 16^{mm},6 \times 2, \quad 16^{mm},6 \times 3, \ldots,$$

les positions correspondantes de l'autre seront

$$16^{mm},6, \quad \frac{16^{mm},6}{2}, \quad \frac{16^{mm},6}{3} \ldots.$$

Cela posé, faisons passer à travers un voltamètre à eau

n courant rendu intermittent à l'aide de l'un des ; d'un autre côté, faisons communiquer une des és du fil d'une boussole avec l'un des électrodes du netre, l'autre extrémité du fil de la boussole avec le t mobile de l'autre disque, et le second électrode avec sort fixe du même disque. Si nous imprimons aux ques un mouvement commun de rotation, un couermittent traversera le voltamètre, et, pendant le de chaque interruption, le second disque établira la nication des deux lames du voltamètre avec le fil de Un courant intermittent, dû à la réaction des élézeux déposés sur les lames du voltamètre, travers c le fil de la boussole, et si les intermittences sont mment rapprochées et la vitesse de rotation constante, primera à l'aiguille une d ation invariable. Ce cousera tout à fait isolé de celui qui est lancé dans le voltamètre, sa direction sera inverse, et, en disposant un rhéostat sur le trajet de chaque courant, nous pourrons étudier séparément le courant direct qui produit la polarisation et le courant inverse qui en résulte.

Un appareil de ce genre, convenablement simplifié, peut servir dans des cours à constater très-facilement le développement d'une force électromotrice inverse dans toutes les décompositions électrochimiques.

Le courant direct étant donné par un élément de Bunsen, si l'on augmente graduellement la vitesse de rotation, l'intensité du courant de polarisation augmente peu à peu jusqu'à une certaine limite. Dans une expérience, les deux ressorts mobiles étant à une hauteur de 75 millimètres, l'intensité du courant inverse a augmenté jusqu'à sin 40 degrés; à ce moment, la vitesse de rotation était de 10 tours par seconde; la vitesse augmentant, l'intensité diminuait, et pour une vitesse de 30 tours par seconde elle était tombée à sin 8 degrés.

Il est facile d'expliquer les circonstances de cette expé-

rience : en effet, si l'augmentation de la vitesse de rotation n'affaiblissait pas le courant direct, l'intensité du courant inverse augmenterait avec la vitesse des disques, parce que dans un même temps un plus grand nombre de courants traverseraient le circuit, et que leur intensité est d'autant plus grande qu'il s'écoule moins de temps entre l'interruption du courant direct et l'établissement du courant inverse; l'intensité de ce dernier tendrait vers une limite qui serait précisément l'intensité du courant direct, car pour une vitesse suffisamment grande elle résulterait de la combinaison de la totalité des éléments gazeux déposés sur les lames et devrait, par conséquent, avoir la même intensité que le courant qui les a séparés. Mais, comme au delà de dix tours par seconde l'augmentation de vitesse des disques affaiblit le courant direct, le courant inverse doit s'affaiblir en même temps en tendant toujours vers une limite qui est l'intensité du courant qui traverse le voltamètre.

Cette explication est confirmée par les expériences suivantes :

Le courant direct est donné par une pile composée, à volonté, de 1 à 4 éléments Daniell; il traverse le voltamètre, un disque interrupteur et l'un des fils de la boussole de sinus. Le courant inverse donné par le voltamètre traverse le second disque interrupteur et le second fil de la boussole. Une disposition très-simple permet de fermer le courant direct sans l'envoyer dans la boussole : il en est de même pour le courant inverse [*fig.* 2, *Pl. VI* (1)].

1° Le courant direct est donné par un seul élément.

Courant direct passant seul : déviation directe de 5° 55′.

Courant inverse passant seul : déviation inverse de 5° 55′.

Les deux courants passant à la fois, l'aiguille reste au zéro, quelle que soit la vitesse des disques.

---

(1) M, disque interrupteur du courant inverse; N, disque interrupteur du courant direct; C, axe de rotation; R, ressorts mobiles; R′, ressorts fixes.

Si alors on affaiblit le courant direct en introduisant le rhéostat dans le circuit, l'aiguille est déviée légèrement de manière à indiquer une prédominance momentanée du courant inverse, puis retombe au zéro.

Si, au contraire, on augmente l'intensité du courant direct, en diminuant la longueur de la colonne du rhéostat, l'aiguille est déviée légèrement dans le sens opposé au premier, indique ainsi une prédominance momentanée du courant direct, puis retombe au zéro.

2° Le courant direct est donné par deux éléments.

Mêmes observations, avec cette différence que les intensités sont plus grandes.

3° Le courant direct est donné par trois éléments.

Les deux courants traversant simultanément la boussole, l'aiguille indique un courant direct de 2°30′ qui est l'excès du courant direct sur l'inverse; la vitesse de rotation augmentant, l'aiguille tombe au zéro.

4° Le courant direct est donné par quatre éléments.

L'aiguille accuse 13°30′ dans le sens direct (excès du courant direct sur l'inverse); les gaz se dégagent dans le voltamètre. La vitesse de rotation augmentant, la déviation diminue, le dégagement gazeux s'affaiblit, et pour une vitesse assez considérable, l'aiguille tombe au zéro et le dégagement gazeux disparaît totalement.

Ces expériences démontrent d'une manière tout à fait directe que le courant inverse du voltamètre est dû à la réaction des éléments gazeux déposés sur les lames par le courant direct; elles démontrent aussi directement la loi de la proportionnalité de l'intensité des courants à l'action chimique produite, et réciproquement. Ainsi, si l'intensité du courant direct est telle, qu'il décompose 1 gramme d'eau dans un temps donné, le courant inverse qui provient de la recombinaison des éléments de ce gramme d'eau aura rigoureusement la même intensité, à condition cependant que la vitesse de l'appareil soit telle, qu'il n'y ait pas de dé-

gagement gazeux au voltamètre; dans le cas contraire, la quantité de gaz dégagée représente rigoureusement l'excès de l'intensité du courant direct sur celle du courant inverse.

On peut en conclure aussi que la force électromotrice de polarisation est due à l'action réciproque que les éléments gazeux déposés sur les lames exerçent l'un sur l'autre par l'intermédiaire de l'eau, et que le courant de polarisation résulte de la combinaison de ces mêmes éléments.

Les résultats que nous avons obtenus, en faisant varier la vitesse de rotation des disques, peuvent aussi s'obtenir si, la vitesse de rotation restant constante, on fait varier la résistance du circuit inverse.

Ainsi, ce circuit étant ouvert, le courant direct passe seul; son intensité résulte de la différence de la force électromotrice de la pile et de celle du voltamètre, et des résistances du circuit direct; les gaz se dégagent dans le voltamètre. Mais, si l'on ferme le circuit inverse dans lequel on a placé le rhéostat, et qu'on diminue graduellement sa résistance, le courant inverse augmente peu à peu, les gaz se dégagent de moins en moins abondamment, et le courant direct augmente parce que la force électromotrice du voltamètre diminue; enfin, si la résistance est suffisamment faible, tout dégagement gazeux disparaît (à moins que la vitesse ne soit très-faible), et l'intensité du courant inverse est égale à celle du courant direct.

On peut encore démontrer, à l'aide de cet appareil, les principes suivants :

1° L'intensité du courant de polarisation diminue d'autant plus rapidement qu'il s'écoule plus de temps entre la rupture du courant direct et la fermeture du circuit inverse.

Pour le démontrer, j'ai placé les deux ressorts mobiles à une hauteur telle, que, pour chacun des circuits, le temps de la fermeture du courant fût de $\frac{1}{200}$ de seconde, la vi-

tesse étant de dix tours par seconde, et le temps de l'interruption de $\frac{4^s}{200}$.

En faisant varier la position relative des deux disques, je pouvais recueillir le courant de polarisation, soit immédiatement après la rupture du courant, soit $\frac{1, 2, 3}{200}$ de seconde après ce moment.

Dans le premier cas, son intensité était prop. à sin 58°.

En le recevant $\frac{1}{200}$ de seconde après, à..... sin 47°.

Et $\frac{2^s}{200}$ après, à........................ sin 40°.

2° L'intensité du courant de polarisation augmente avec le temps du passage du courant direct, et avec le temps pendant lequel le circuit inverse est fermé.

Le temps du passage du courant direct étant $\frac{1^s}{200}$, et l'intensité du courant inverse sin 40 degrés, j'abaisse le ressort de l'interrupteur du courant direct, de manière à rendre le temps de son passage égal à $\frac{2^s,5}{200}$. L'intensité du courant de polarisation devient sin 52 degrés.

J'abaisse ensuite le ressort de l'interrupteur du courant inverse de manière que le temps de son passage qui était $\frac{1^s}{200}$ devienne égal à $\frac{2^s,5}{200}$; l'intensité du courant inverse devient sin 62 degrés.

3° Lorsqu'on fait passer un courant dans un liquide au moyen de deux lames métalliques, il y a *toujours polarisation de ces lames.*

Ce principe se démontre en substituant au voltamètre à eau acidulée deux lames métalliques plongeant dans le liquide que l'on veut étudier, et en recevant au moyen de l'un des disques le courant de polarisation, pendant

que l'autre envoie dans le liquide un courant intermittent (*fig.* 2).

Ainsi, avec deux lames de cuivre galvanoplastique plongeant dans du sulfate de cuivre parfaitement pur et neutre, on obtient toujours un faible courant de polarisation de quelques degrés. L'on doit s'assurer préalablement qu'en réunissant par un fil métallique les deux lames qui plongent dans le liquide, toute trace de courant disparaît dans le circuit inverse.

Dans ce cas, la production d'un courant de polarisation est due évidemment à une action inégale de la solution sur les deux lames; le métal déposé est toujours négatif par rapport à celui qui se dissout.

Avec deux lames d'argent pur et le bain de cyanure d'argent et de potassium employé pour l'argenture galvanique, j'ai obtenu un courant inverse de 5 degrés, le courant direct étant donné par un élément de Bunsen; avec deux ou un plus grand nombre d'éléments, la lame négative se recouvrait de gaz et la polarisation était très-forte; j'ai obtenu les mêmes résultats avec deux lames d'or pur et le bain de cyanure d'or et de potassium. Avec deux lames d'argent pur et une solution de 20 grammes d'azotate d'argent pur et neutre et 100 grammes d'eau, j'ai toujours obtenu des traces de polarisation. Le nombre des éléments de Bunsen variant de 1 à 4, le courant inverse était toujours de 1' à 2' et changeait instantanément avec la direction du courant direct.

En dirigeant un courant intermittent à travers des amalgames liquides de plomb, d'étain, de potassium et de sodium, je n'ai pu constater aucune trace de polarisation, même lorsque le courant direct était assez fort, et lorsque je le dirigeais à travers une série de huit à dix tubes en U remplis d'amalgames et communiquant entre eux au moyen de fils de cuivre. Dans ce cas, il paraît y avoir simple conduction sans électrolysation.

VI.

DÉMONSTRATION DIRECTE DE LA LOI DE LA VARIATION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DU VOLTAMÈTRE.

—

Variation de l'intensité du courant de polarisation, en fonction de celle du courant direct.

Le courant direct est donné par une pile de 7 éléments Daniell (cuivre, sulfate de cuivre neutre, — zinc amalgamé, eau salée). Il traverse un rhéostat à sulfate de cuivre, le voltamètre, un disque interrupteur dont le ressort mobile est disposé de manière que le temps du passage du courant soit égal à celui de l'interruption, et enfin l'un des fils de la boussole de sinus.

Le courant inverse du voltamètre traverse le second disque interrupteur, dont le ressort est disposé de manière que les interruptions correspondent rigoureusement aux passages du courant direct, et réciproquement; il traverse ensuite le second fil de la boussole.

La vitesse de rotation des disques est de 130 tours par minute; par conséquent la durée du passage de chaque courant est de $\frac{1^s}{43}$.

Je m'assure d'abord, en réunissant métalliquement les deux lames du voltamètre, et en faisant passer le courant direct avec toute son intensité, que le fil du circuit inverse n'accuse aucune trace de courant. Je fais ensuite passer simultanément le courant direct et le courant inverse dans les deux fils; l'intensité du courant direct ayant été considérablement affaiblie à l'aide du rhéostat, l'aiguille reste au zéro. En faisant passer le courant direct seul à travers le fil de la boussole, j'obtiens une déviation de 5 degrés; en y faisant passer seulement le courant inverse, j'obtiens une déviation inverse de 5 degrés. En augmentant graduel-

ent l'intensité du courant direct, j'observe constam-nt la même égalité des deux courants, jusqu'à ce que la iation soit arrivée à 11 degrés (limite qui dépend de la se de rotation et de la résistance du circuit inverse). Si moment les deux courants passent simultanément, guille est encore au zéro, et il n'y a pas de dégagement ux dans le voltamètre; mais, en augmentant très-peu tensité du courant direct, l'aiguille reste déviée d'une ière permanente dans un sens qui indique la prédomi-ce de ce courant, et le dégagement gazeux commence re perceptible.

ai ensuite donné au courant direct des intensités gra-llement croissantes. J'observais les intensités correspon-tes du courant inverse, en faisant passer dans la bous-, à chaque observation, d'abord le courant direct seul, le courant inverse. Le dégagement gazeux devenait de en plus abondant, et l'intensité du courant inverse ten-vers une limite constante.

oici les résultats de cette série d'observations.

ésistance du voltamètre : $61^{m},695$ de mercure.

ntensité correspondant à 10 degrés de déviation (avec eul fil) : 0,157.

Tableau n° 1.

Courant direct.		Courant inverse.			Différences.	Observations.
Déviations.	Intensités.	Déviations.	Intensités Trouvées.	Intensités Calculées.		
5°.00′	0,157×0,5	5°00′	0,157×0,5	0,157×0,5	0	Pas de dégagement gazeux.
8.00	0,8	8.00	0,8	0,8	0	
11.00	1,1	11.00	1,1	1,1	0	
12.00	1,19	11.40	1,16	1,18	+0,020	Dégagement à peine visible.
15.00	1,49	14.00	1,42	1,426	+0,006	
18.00	1,78	16.26	1,62	1,602	−0,018	Dégagement de plus en plus violent.
20.20	2	18.00	1,78	1,707	−0,073	
31.29	3	20.20	2,00	1,985	−0,015	
44.00	4	21.56	2,151	2,094	−0,057	
60.15	5	22.00	2,157	2,136	−0,021	

Les intensités du courant inverse portées sur la cinquième colonne ont été calculées avec la formule

$$y = 2,164 - 1,064e^{-0,939x}.$$

y est l'intensité du courant inverse.

x est celle du courant direct.

L'origine des abscisses est portée à $x = 1,1$.

L'intensité 0,157, correspondant à une déviation de 10 degrés, est prise provisoirement égale à 1.

Entre $x = 0$ et $x = 1,1$, la courbe est une ligne droite qui a pour équation

$$x = y,$$

et qui est le prolongement de la tangente à l'origine de la courbe

$$y = 2,164 - 1,064e^{-0,939x}.$$

Cette considération nous permettra d'obtenir facilement les coefficients de la formule; en effet, la tangente trigo-

nométrique de l'angle que la tangente à la courbe au point $\left.\begin{matrix} x = 1,1 \\ y = 1,1 \end{matrix}\right\}$ fait avec l'axe des x est égale à 1.

En différentiant l'équation $y = C - Ne^{-\alpha x}$, j'obtiens

$$\tang a = \frac{dy}{dx} = \alpha N e^{-\alpha x}.$$

Or, si nous transportons l'origine à $x = 1,1$, en faisant $x = 0$, nous aurons

$$\tang a = 1 = \alpha N.$$

Mais N est connu par l'expérience; il est égal à $C - 1,1$; C est donné par les quatre observations correspondant à $x = 2, 3, 4$ et 5; il est égal à 2,164. Donc

$$N = 1,064 \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{N} = 0,939.$$

Ainsi, l'équation générale de ces observations est :

$$y = C - \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x}.$$

Ces observations démontrent que l'intensité du courant inverse obtenue par la méthode directe suit la même loi que la force électromotrice de polarisation trouvée par la première méthode.

Nous pouvons rapprocher ces résultats de ceux qu'a obtenus M. Becquerel (1) avec l'électricité statique; il s'est servi d'un voltamètre dont les lames d'or, plongeant dans l'eau distillée, étaient mises en communication, alternativement avec les deux armatures d'une batterie électrique dont il mesurait la décharge au moyen d'un électromètre de Lane, et avec les deux extrémités du fil d'un galvanomètre.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 381.

Il a trouvé par cette méthode :

1° Qu'il y a toujours polarisation quand une décharge électrique, même très-faible, traverse le voltamètre ;

2° Que la polarisation est proportionnelle à la distance explosive, et par suite à la quantité d'électricité, tant que les lames ne sont pas recouvertes de gaz ;

3° Que, dans le cas contraire, une nouvelle addition de gaz n'exerce plus d'influence ;

4° Que, si l'on fait usage de courants hydro-électriques très-faibles, la même proportionnalité existe entre la polarisation et le temps pendant lequel le courant a passé, pourvu que ce temps soit très-petit ; à mesure que le temps croît, la proportionnalité disparaît rapidement.

Les résultats que j'ai obtenus sont d'accord avec ces conclusions, excepté cependant avec la troisième ; il est démontré, en effet, que lorsque les lames sont recouvertes de gaz, la polarisation continue à augmenter avec la quantité d'électricité qui traverse le voltamètre, d'autant plus faiblement que cette quantité est plus grande ; il est très-probable qu'il en est de même avec l'électricité statique.

J'ai trouvé que la loi de la variation de l'intensité du courant inverse est toujours la même, lorsque la résistance du voltamètre a été diminuée jusqu'à être négligeable par rapport à celle du reste du circuit inverse. Pour y arriver, j'abaissais les spirales de platine du voltamètre hors des tubes, de manière à les amener presque au contact, et j'interposais dans le circuit inverse un rhéostat dont la résistance pouvait être rendue très-grande, ou bien des bobines de fil métallique très-fin dont je connaissais la résistance ; la loi s'est toujours sensiblement vérifiée. On peut conclure de là que la loi de la variation de la force électromotrice du voltamètre doit être aussi la même ; cette méthode est à peu près celle de Fechner ; du reste, les diverses méthodes qu'on emploie habituellement pour mesurer la force électromotrice de polarisation ne peuvent pas être

employées commodément dans le cas qui nous occupe, parce que, toutes les fois qu'on fait varier la résistance du circuit inverse, l'intensité du courant direct varie en même temps, quoique les deux circuits soient indépendants l'un de l'autre : cela tient à ce que l'affaiblissement que subit le courant direct en traversant le voltamètre dépend surtout de la force électromotrice inverse de celui-ci, force qui est d'autant plus intense que le dégagement gazeux est plus abondant. Si la résistance du circuit inverse est faible, le courant qui le traverse est intense, les gaz condensés sur les lames se recombinent rapidement, la force électromotrice diminue beaucoup, et le courant direct devient plus intense.

L'inverse a lieu, si l'on augmente la résistance de ce même circuit. Les variations de résistance du circuit inverse amenant des variations dans la force électromotrice du voltamètre, j'ai rendu constante la résistance de ce circuit, et je me suis borné à mesurer les intensités du courant inverse correspondant à celles du courant direct.

TABLEAU N° 2.

Courant direct donné par une pile d'un à huit éléments de Bunsen : il traverse un disque interrupteur, le voltamètre dont la résistance a été diminuée jusqu'à être négligeable, et une boussole de sinus peu sensible (intensité correspondant à une déviation de 10 degrés = 2,552). Un rhéostat permet de faire varier son intensité.

Courant inverse donné par le voltamètre : il traverse l'autre disque interrupteur, un rhéostat dont la résistance a été de 80 mètres de mercure, et une boussole de sinus (intensité correspondant à 10 degrés = 0,157).

Vitesse de rotation des disques : 110 tours par minute ; les ressorts mobiles sont placés de manière que pour chacun le temps du passage du courant est égal à celui de l'interruption.

NOMBRE d'éléments.	INTENSITÉ DU COURANT DIRECT.	INTENSITÉ DU COURANT INVERSE. Trouvée.	INTENSITÉ DU COURANT INVERSE. Calculée.	DIFFÉRENCES.	OBSERVATIONS.
1	0,157× 0,083	0,157×0,083	0,083	0	Pas de dégagement gazeux.
	0,150	0,150	0,150	0	
	0,845	0,845	0,845	0	
2	2,410	2,342	2,330	— 0,012	Dégagement gazeux.
	2,677	2,524	2,477	— 0,047	Dégagement gazeux de plus en plus violent.
	3,650	2,733	2,760	+ 0,027	
3	42,51	2,835	2,908	+ 0,073	
4	84,16	2,908	2,908	0	
5	Trop forte pour pouvoir être mesurée.	2,908	2,908	0	
6		2,908	2,908	0	
7		2,908	2,908	0	

Lorsque le courant direct était donné par cinq éléments, ou un plus grand nombre, le courant inverse éprouvait des variations faibles, il est vrai, mais qui empêchaient le trait du réticule de l'aiguille de rester immobile sous celui du microscope.

Les résultats calculés ont été obtenus au moyen de la formule :

$$y = 2,908 - 0,908\, e^{-1,101x},$$

l'origine des x ayant été portée à $x = 2$, et en prenant provisoirement égale à 1 l'intensité 0,157.

Au-dessous de $x = 2$, on a

$$y = x.$$

J'ai déjà cité des expériences qui prouvent que la polarisation limite du voltamètre est supérieure ou au moins égale à celle de deux Daniell ou d'un Grove; les

expériences suivantes le prouvent d'une manière plus directe.

Le courant direct est donné par plusieurs éléments de Daniell, de Grove ou de Bunsen; il traverse le voltamètre et un disque interrupteur.

Le courant inverse du voltamètre traverse le second disque interrupteur et un fil de la boussole de sinus.

Courant direct donné par trois Daniell :

J'oppose au courant inverse du voltamètre :

1° 1 élément Daniell, déviation au delà de 90 degrés dans le sens du *courant inverse;*

2° 2 éléments Daniell, déviation de 5 degrés dans le *même sens;*

3° 3 éléments Daniell, déviation de 60 degrés dans le sens du *courant direct.*

En me servant de trois éléments de Grove pour donner le courant direct, je suis arrivé aux mêmes résultats; la valeur seule des déviations a changé.

La déviation est restée toujours inverse, dans le cas où deux Daniell étaient opposés au voltamètre, même lorsque j'affaiblissais le courant direct à l'aide du rhéostat, de manière à le rendre presque nul; ainsi, l'intensité du courant direct étant mesurée par une déviation de + 1° 30′, celle du courant du voltamètre auquel étaient opposés deux Daniell était toujours inverse et mesurée par une déviation de — 0° 10′.

La force électromotrice *finale* du voltamètre est donc supérieure à celle de deux Daniell, même lorsque le courant direct qui traverse le voltamètre est extrêmement faible.

En opposant au voltamètre un élément de Grove, j'ai trouvé que :

1° Le courant direct étant donné par quatre Bunsen, le voltamètre est supérieur à l'élément de Grove.

2° En employant deux éléments de Bunsen, l'élément de Grove est d'abord supérieur au voltamètre; mais en

laissant marcher l'appareil quelque temps, l'aiguille revient au zéro, puis se dévie peu à peu dans une direction opposée à la première, de sorte qu'au bout d'une ou deux heures l'élément de Grove est inférieur au voltamètre, même lorsque le courant direct est considérablement affaibli par l'interposition d'un rhéostat.

La polarisation varie donc avec l'intensité du courant qui traverse le voltamètre; cette variation suit les mêmes lois, quelles que soient la température, la pression et la surface des électrodes. La cause de cette variation n'est donc pas la polarisation des couches liquides saturées de gaz qui environnent les électrodes; elle est due à l'influence de la masse plus ou moins considérable des gaz condensés à leur surface.

Pour nous rendre compte jusqu'à un certain point de cette influence, examinons quelle est la variation de la force électromotrice d'une pile dont le métal négatif est un amalgame de zinc, par exemple; tant que la quantité de zinc n'est pas très-petite, la force électromotrice est sensiblement indépendante de la proportion de ce métal contenue dans l'amalgame. Ainsi, en formant avec du zinc distillé et du mercure pur des amalgames de composition différente, et en les substituant successivement au zinc d'une pile de Daniell, j'ai trouvé que, la proportion de zinc étant

0,050, 0,025, 0,020, 0,012, 0,010, 0,008,

la force électromotrice de la pile est restée sensiblement constante; cette proportion étant

0,0040, 0,0016, 0,0011,

la force électromotrice est devenue

0,92, 0,90 et 0,77,

la force électromotrice primitive étant prise pour unité.

Il est probable qu'en faisant usage d'amalgames de métaux oxydables en proportions variables, qu'on substituerait au métal négatif d'une pile, on observerait une loi analogue, si ce n'est identique, à celle de la variation de la force de polarisation; mais ces expériences offrent quelque incertitude, à cause de la variation que l'on observe pendant chaque détermination, lorsque la proportion du métal oxydable est extrêmement petite; l'agitation continuelle de l'amalgame les diminue, mais ne les annule pas.

M. Gaugain (1) a démontré que la force électromotrice d'une pile à amalgame de zinc ou de cadmium augmente très-rapidement avec la proportion de métal oxydable contenue dans l'amalgame, tant que cette proportion est minime, et qu'au delà d'une certaine limite de nouvelles quantités de zinc introduites ne font plus varier la force électromotrice.

M. E. Becquerel (2) a aussi démontré que la force électromotrice des piles à amalgame de potassium ou de sodium diminue aussi avec la proportion de métal contenue dans l'amalgame, à condition cependant que cette proportion soit très-faible. Je pense, comme M. Gaugain, que ces variations proviennent de l'affinité du mercure pour le métal amalgamé, affinité qui varie avec les proportions de l'amalgame.

Les phénomènes dont je viens de parler présentent une grande analogie avec ceux que l'on observe avec des lames de platine polarisées.

En effet, dans le cas d'un voltamètre à eau acidulée, la force électromotrice qui produit le courant direct a pour effet d'orienter d'abord les molécules d'eau, ou plutôt du composé SO^4H, de manière à diriger les molécules d'hy-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 430.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 266.

drogène vers le pôle négatif, et celles d'oxygène ou du radical SO^4 vers le pôle positif; leur décomposition a ensuite lieu.

Mais alors l'hydrogène déposé sur la lame négative tend à orienter les molécules non décomposées dans une direction précisément inverse de la première; il en est de même pour l'oxygène déposé sur la lame positive; la somme de ces deux actions se retranche de celle du courant direct: si le métal qui forme les lames décomposantes n'exerçait aucune action sur les gaz qui se dégagent à leur surface, la somme des deux actions dont nous venons de parler serait constante, et égale à celle qu'exerceraient les gaz isolés; la polarisation serait alors indépendante de l'intensité du courant qui traverse le voltamètre, c'est-à-dire de la quantité de gaz qui se dégage aux deux pôles. Mais, par cela même que les lames de platine condensent à leur surface une certaine quantité de gaz, elles exercent sur eux une attraction et diminuent la force avec laquelle ils tendent à orienter en sens inverse les molécules d'eau; tant que la couche gazeuze est très-mince, l'influence du métal se fait sentir d'une manière considérable, et la force de polarisation peut varier depuis zéro jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle la masse de gaz accumulée sur les lames augmentant, l'influence du métal se fait sentir de moins en moins et finit par devenir inappréciable. La polarisation, c'est-à-dire la somme des forces électromotrices dues à l'action des gaz sur le liquide, se débarrasse de plus en plus de l'élément étranger provenant de la nature des lames métalliques, et tend vers une polarisation limite qui représente celle qui est due uniquement à l'action des gaz.

CONCLUSIONS.

1° La force électromotrice de polarisation d'un voltamètre à eau acidulée augmente avec l'intensité du courant

qui le traverse; tant que la force électromotrice de la pile qui sert à donner le courant n'a pas atteint une certaine limite, la force électromotrice de polarisation est égale à celle de la pile et augmente avec elle depuis zéro jusqu'à cette limite; la force électromotrice de la pile augmentant au delà de cette limite, le dégagement des gaz se produit à la surface des lames, la force de polarisation continue à augmenter de plus en plus faiblement et tend rapidement vers une valeur constante.

2° Ces deux limites, que j'ai appelées *polarisation initiale* et *polarisation limite*, sont, pour un même voltamètre, d'autant moins reculées que la température est plus élevée, et indépendantes de la pression.

3° La loi de la variation de la polarisation en fonction de l'intensité du courant qui traverse le voltamètre peut être exprimée de la manière suivante : « L'intensité de ce courant croissant en progression arithmétique, l'excès de la polarisation limite sur celle qui se développe sous l'influence du passage de ce courant décroît suivant une progression géométrique. »

4° J'ai démontré, en me servant d'un interrupteur double, qu'il y a polarisation des lames métalliques dans toutes les décompositions électrochimiques; cette polarisation, très-faible quand il n'y a pas de dépôt de gaz sur les lames, devient très-forte quand il y a un dégagement gazeux à leur surface.

5° J'ai démontré directement, à l'aide du même appareil, la loi de variation de la polarisation en fonction de l'intensité du courant qui traverse le voltamètre.

6° Enfin, la cause de cette variation me paraît être analogue à celle qui produit la variation de la force électromotrice des piles à amalgames métalliques, lorsque la quantité de métal oxydable contenue dans l'amalgame est très-faible.

Je pense que, de même, l'influence qu'exerce dans la polarisation la nature du métal qui forme les lames est d'autant moins grande que les gaz qui se dégagent à leur surface sont plus abondants, et que même elle tend à devenir nulle, lorsque la quantité de gaz qui se dégage dans un temps donné dépasse une certaine limite.

SUR LE FULMINOSE ET LE FULMINAM

(Corps isomères de la cellulose et de l'amidon);

PAR M. CH. BLONDEAU.

On a divisé avec raison les corps dont on s'occupe en chimie organique en deux classes, l'une qui renferme les corps organisés, l'autre les corps organiques. Les premiers conservent encore tous les caractères des tissus organisés dont ils ont fait partie, et se présentent comme des substances incapables de cristalliser et de se volatiliser, insolubles dans l'eau et dans la plupart des agents chimiques, se décomposant sous l'influence d'une fermentation qui se détermine facilement lorsqu'elles ne sont pas complétement desséchées, et enfin elles ne paraissent pas susceptibles de contracter avec les autres corps de combinaisons définies. Les seconds, au contraire, ont perdu tout caractère d'organisation pour revêtir ceux qui conviennent plus spécialement aux matières inorganiques. Ainsi ils sont solubles dans différents agents; cristallisables ou volatils, ils éprouvent bien plus difficilement ce mouvement moléculaire qui se produit si rapidement au sein des matières organisées; ils entrent d'ailleurs facilement en combinaison et constituent des composés analogues à ceux de la chimie inorganique.

Des différences si tranchées dans leur aspect et dans

leurs propriétés devaient nécessairement en entraîner d'autres dans leurs rapports avec les corps; et, à priori, on pouvait prévoir que les matières organisées ne se comporteraient pas à l'égard des agents chimiques comme le font les composés organiques.

L'expérience est venue confirmer les prévisions de la théorie et nous a prouvé qu'il est sinon impossible, du moins très-difficile, de déterminer la combinaison d'une matière organisée et d'un substance inorganique; et lorsque, par exception, cette combinaison se produit, elle se présente avec des caractères particuliers qui ne permettent pas de l'assimiler aux composés ordinaires de la chimie. C'est ainsi que, lorsqu'on détermine l'union d'une matière colorante et d'un tissu soit végétal, soit animal, la couleur qui s'est fixée sur l'étoffe paraît combinée à ses fibres, car elle a perdu en partie ses propriétés. Si elle était primitivement soluble dans l'eau, elle cesse de l'être lorsqu'elle est fixée à la matière organisée, et les autres caractères sont souvent tellement modifiés, qu'on est en droit d'admettre qu'une combinaison s'est produite dans ces circonstances. Mais cette combinaison est-elle due à l'affinité chimique? Se produit-elle en obéissant aux lois qui régissent les composés inorganiques? Suit-elle en particulier la loi des proportions multiples?

Voilà des questions qui étaient loin d'être résolues, qui étaient même à peine posées, lorsque M. Schœnbein découvrit une combinaison en apparence définie entre la cellulose et l'acide azotique, combinaison qui paraissait devoir jeter quelque jour sur la manière dont se comportent les corps organisés mis en rapport avec les agents de la chimie inorganique, et qui dans tous les cas semblait pouvoir servir à déterminer l'équivalent de la cellulose, lequel n'était pas encore parfaitement établi.

En citant la découverte de M. Schœnbein comme le point de départ des études qui ont été entreprises sur la nature

des composés qui nous occupent, ce n'est pas que nous voulions établir que ce savant chimiste ait été le premier à découvrir une combinaison entre un corps organisé et un acide, car M. Braconnot avait déjà observé en 1833 qu'en plongeant du coton dans de l'acide azotique concentré, cet acide se fixait en certaine quantité sur la fibre ligneuse; et la substance qui prend naissance dans cette circonstance avait été étudiée par quelques chimistes et en particulier par M. Pelouze (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. VII, 1838). Nous-même nous avions examiné la combinaison qui se forme entre la cellulose et l'acide sulfurique, et lui avions donné le nom d'*acide sulfo-ligneux* (*Revue scientifique de Quesneville*, septembre 1843). Mais ce ne fut réellement qu'en 1846, époque à laquelle M. Schœnbein obtint, en traitant le coton par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, un corps tellement inflammable et explosif, qu'il fut conduit à penser qu'il remplacerait avec avantage la poudre ordinaire, que les chimistes s'occupèrent sérieusement de ces composés qu'ils avaient négligés jusqu'alors, croyant qu'ils ne présentaient pas les caractères de composés bien définis. Depuis lors les idées se sont bien modifiées, et l'on en est venu à considérer la poudre-coton comme un corps parfaitement défini et produit par la modification de la cellulose qui aurait perdu un certain nombre d'équivalents d'eau, lesquels auraient été remplacés par un nombre correspondant d'équivalents d'acide azotique.

Les études qui ont été entreprises jusqu'ici sur le fulmi-coton prouvent l'importance que les chimistes attachent à juste titre à la connaissance de la nature intime de cette substance, qui présente un des exemples fort rares de l'union d'une substance organisée et d'une matière inorganique; mais elles sont loin d'avoir résolu plusieurs questions que nous ne nous bornerons pas à poser, mais auxquelles nous nous efforcerons de répondre.

La matière qui entre dans la composition de la poudre-coton est-elle de la cellulose? Le corps qui s'est uni à cette substance organisée est-il de l'acide azotique? La poudre-coton constitue-t-elle un composé bien défini? Nous nous bornerons pour le moment à examiner la première de ces questions, nous proposant de traiter les deux autres dans un Mémoire que nous consacrerons à l'étude spéciale du mode de constitution du pyroxite.

Est-ce de la cellulose qui entre dans la constitution de la poudre-coton? Une expérience que nous avons faite il y a déjà longtemps nous portait à nous décider pour la négative. Nous savions en effet que sous l'influence des acides même peu concentrés la cellulose éprouve une modification qui en change complétement la nature. Il suffit de faire passer au travers d'un filtre de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, de l'acide azotique ou même de l'acide chlorhydrique, pour qu'en desséchant ce filtre on le voie se désagréger et tomber en poussière. Si la dessiccation a lieu à une température un peu élevée et comprise entre 120 et 130 degrés, température à laquelle la cellulose est inaltérable, le filtre se charbonne et laisse pour résidu un charbon très-divisé et très-inflammable. Cet effet est dû à ce que la cellulose possède de l'affinité pour les acides qu'elle retient entre ses pores où ils se concentrent de plus en plus, et lorsque l'eau s'est évaporée l'acide a acquis assez de force pour faire éprouver au papier la modification que nous avons signalée et que l'on peut du reste obtenir en opérant de la manière suivante :

Transformation de la cellulose en fulminose. — Nous avons fait réagir directement et à froid de l'acide sulfurique du commerce sur du papier à filtre généralement employé dans les laboratoires et qui présente la cellulose dans un état de pureté assez grand. Si l'on trempe pendant quelques instants une feuille de papier joseph dans de l'acide sulfu-

rique concentré, et si immédiatement après on le lave à grande eau, ce lavage ayant pour but d'enlever tout l'acide entraîné mécaniquement, on observe que ce papier, après sa dessiccation à l'air libre, a complétement changé d'aspect; il a pris l'apparence d'une membrane animale dont il a d'ailleurs la ténacité, et ressemble à du parchemin sur lequel on peut écrire comme sur du papier qui aurait été parfaitement collé.

La substance qui prend naissance dans cette circonstance est non-seulement inaltérable dans l'eau où on peut la faire séjourner sans qu'elle se désagrége, mais encore elle résiste fort bien à l'action des acides et des alcalis en dissolution concentrée. C'est avec peine que l'acide sulfurique, même concentré, parvient à l'attaquer; et lorsqu'on la plonge dans de l'acide azotique fumant, au lieu de s'y dissoudre comme fait le papier ordinaire, elle se combine à cet acide et constitue alors du pyroxite.

Ce que ce corps présente surtout de remarquable, ce sont deux propriétés nouvelles qui n'appartiennent nullement au papier qui a servi à le préparer et qui se manifestent lorsqu'on vient à le porter successivement aux températures de 100 et de 140 degrés. Maintenu pendant quelque temps à 100 degrés, il devient tellement cassant, qu'on peut le pulvériser. Porté à 140 degrés, il se décompose instantanément en eau qui se dégage en vapeur et en charbon poreux qui reste dans le vase où l'on opère. Ce charbon est tellement inflammable, que lorsqu'un de ses points est mis en ignition, la combustion se propage de proche en proche jusqu'à ce qu'elle soit complète. C'est en raison de la décomposition instantanée qu'éprouve ce corps lorsqu'il est porté à 140 degrés, que nous lui avons donné le nom de *fulminose*.

La chaleur seule suffit pour transformer la cellulose en fulminose. Ainsi, en plaçant un morceau d'étoffe de coton

entre deux briques portées à une température élevée, on obtient une matière qui, tout en conservant l'aspect du coton, est devenue très-cassante et tellement inflammable, qu'elle peut remplacer l'amadou.

Le fulminose rappelle par ses propriétés toutes celles que l'on a constatées dans la poudre-coton. Ainsi il se décompose à la température à laquelle le pyroxite détone; il est légèrement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther : l'éther acétique le dissout également, l'acide acétique se borne à le ramollir et à le transformer en une masse gélatineuse.

Ces propriétés communes nous expliquent pourquoi la poudre-coton se désagrége, lorsqu'elle a été soumise pendant quelque temps à l'action d'une température de 100 degrés. Elles nous expliquent également sa combustion instantanée, lorsqu'elle se trouve portée à 140 degrés. A cette température les éléments du fulminose se séparent à l'état de vapeur d'eau et de carbone : ce dernier se trouve sous une forme qui lui permet de se combiner instantanément à l'oxygène de l'acide azotique, et cette combinaison est déterminée par la chaleur qui se développe au moment où le fulminose se décompose.

Le fulminose préparé ainsi que nous l'avons dit, et lavé avec soin dans une liqueur légèrement alcaline, ne retient aucune quantité d'acide sulfurique, ce dont on peut facilement s'assurer en pesant le papier avant et après la préparation, et on trouve qu'il possède dans les deux cas le même poids. Soumis à la distillation, il ne donne pour produit volatilisable que de l'eau et pour résidu du charbon. Attaqué par l'acide azotique concentré et bouillant, il se dissout, et le liquide ne donne aucun précipité avec le chlorure de baryum. L'analyse élémentaire vient d'ailleurs confirmer les conséquences que nous avons tirées des diverses épreuves auxquelles nous avons soumis le fulminose et que nous venons de rappeler.

Analyse du fulminose.

I. Matière employée, 0,411 ; acide carbonique, 0,649 ; eau, 0,262.

II. Matière employée, 0,643 ; acide carbonique, 1,037 ; eau, 0,420.

De ces résultats on tire :

	I.	II.	Calcul.
Carbone.....	43,12	43,85	44,44
Hydrogène...	6,32	5,88	6,18
Oxygène.....	50,56	50,27	49,38
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres nous prouvent d'une manière incontestable que le fulminose ne contient que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau, et en outre qu'il est isomère de la cellulose : on peut même ajouter que cet état isomérique a été déterminé par le simple contact de l'acide sulfurique, qui agit dans cette circonstance comme le ferait une température élevée.

En voyant la facilité avec laquelle la cellulose se transforme en fulminose sous l'action des acides, on ne saurait admettre que ce soit la première de ces substances qui entre dans la constitution de la poudre-coton ; mais cependant il importait de s'assurer d'une manière directe qu'on ne parvient pas à régénérer le coton lorsqu'on enlève l'acide au pyroxite.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps de la poudre-coton au contact de l'hydrosulfate d'ammoniaque, ce sel est décomposé, du soufre se dépose, l'hydrogène de l'ammoniaque est brûlé par l'oxygène de l'acide azotique, et, lorsque l'action est épuisée, on lave à grande eau le résidu qui, desséché et porté à la température de 140 degrés, se décompose instantanément à la manière du fulminose, c'est-à-dire en dégageant de la vapeur d'eau et laissant pour résidu

du carbone. Le coton eût exigé, pour se décomposer, une température voisine de 300 degrés, et eût donné pour produits de la décomposition des carbures d'hydrogène et de l'acide acétique.

Le résultat de cette expérience, auquel viennent se joindre les analogies que nous avons signalées entre le pyroxite et le fulminose, nous confirme dans la manière de voir que nous avons adoptée et qui nous fait regarder le pyroxite comme produit par l'union du fulminose et de l'acide azotique.

Du fulminam. — On sait qu'en traitant l'amidon par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, puis additionnant d'eau le produit provenant de cette réaction, on obtient une matière blanche, pulvérulente, analogue, par sa constitution, à la poudre-coton, et que Braconnot a nommée *xyloïdine*. L'analogie de composition qui existe entre la cellulose et la fécule nous ayant porté à penser que l'amidon, avant de se combiner à l'acide azotique, avait dû subir une modification de même nature que celle qu'éprouve la cellulose sous l'influence de l'acide sulfurique, nous fûmes naturellement conduit à rechercher si cette substance existait réellement et s'il était possible de la produire en employant un procédé semblable à celui qui nous avait donné le *fulminose*. Dans ce but nous procédâmes de la manière suivante :

Après avoir placé de l'amidon dans un mortier et l'avoir arrosé avec de l'acide sulfurique, nous en fîmes une pâte compacte et résistante qui, jetée dans l'eau, s'y est dissoute complétement. Si à cette dissolution on ajoute de l'alcool, on obtient un précipité blanc, amorphe, qui diffère de l'amidon par son aspect et sa solubilité dans l'eau. Si, après plusieurs dissolutions et précipitations successives, on examine cette substance au point de vue de sa constitution, on observe qu'elle ne renferme aucune trace d'acide sulfurique. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle

commence par se boursoufler, et vers 120 degrés elle se décompose, en laissant dégager de la vapeur d'eau et en donnant comme résidu un charbon très-volumineux et très-inflammable. La propriété que possède cet amidon soluble de se décomposer instantanément à une température peu élevée nous a engagé à lui donner un nom qui rappelle cette propriété, et nous l'avons nommée *fulminam*. Ses caractères sont d'ailleurs les suivants :

Le fulminam est très-soluble dans l'eau, insoluble au contraire dans ce liquide qui contient une faible quantité d'alcool. Lorsqu'il a été desséché dans le vide, il se présente sous l'aspect d'une gomme sèche et cassante. Sa dissolution est colorée en bleu par la teinture d'iode, et cette coloration disparaît par l'action de la chaleur. Son analyse conduit à une composition identique à celle de l'amidon ; c'est du reste ce qui résulte des nombres suivants :

Analyse du fulminam.

I. Matière employée, 0,543 ; acide carbonique, 0,881 ; eau, 0,302.

II. Matière employée, 0,486 ; acide carbonique, 0,792 ; eau, 0,270.

De là on tire en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Carbone.....	44,20	44,40	44,44
Hydrogène. .	6,07	6,17	6,18
Oxygène.....	49,73	49,43	49,38
	100,00	100,00	100,00

Ces résultats prouvent que l'amidon, qui est devenu soluble sous l'action de l'acide sulfurique, n'a cependant perdu aucun de ses éléments ; il a par conséquent éprouvé une simple modification isomérique, modification qui est différente de celle qu'on a désignée sous le nom de *dextrine*, en ce qu'elle dévie vers la gauche le plan de polari-

sation, et en outre parce qu'elle est précipitée par l'alcool faible, ce qui n'a pas lieu pour une dissolution de dextrine; de plus, parce qu'elle est colorable en bleu par l'iode.

Du reste, l'action des acides qui transforme presque instantanément l'amidon en fulminam, n'est pas la seule à l'aide de laquelle cette transformation puisse se produire. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps de l'amidon dans l'eau, il finit par se dissoudre dans ce liquide, et le précipité qu'on obtient en ajoutant de l'alcool à cette dissolution n'est autre chose que du fulminam, ainsi que nous l'avons constaté.

D'après ces résultats, le fulminam serait à l'amidon ce que le fulminose est à la cellulose; ce sont deux substances isomères des premières, ayant perdu en quelque sorte le caractère de matières organisées, pour en prendre d'autres qui leur permettent de se combiner aux acides et de constituer, en s'unissant à l'acide azotique, des susbtances éminemment détonantes et inflammables.

Une analogie que nous croyons devoir encore signaler, c'est que, lorsqu'on a combiné l'acide azotique avec l'amidon de manière à constituer de la *xyloïdine*, si l'on vient à traiter cette substance par l'hydrosulfate d'ammoniaque, l'hydrogène de l'ammoniaque est brûlé par l'oxygène de l'acide azotique, et il reste comme résidu une substance soluble qui n'est autre que le fulminam.

Il ressort donc de ces études qu'il existe deux corps isomères de l'amidon, le fulminam et la dextrine, lesquels jouissent de propriétés très-différentes encore, bien qu'ils soient l'un et l'autre solubles dans l'eau.

Le fulminam se décompose en eau et carbone à la température de 120 degrés. Avant d'atteindre cette température, il éprouve une sorte de fusion pâteuse et se boursoufle considérablement. Sa dissolution dans l'eau dévie vers la gauche le plan de polarisation et se colore en bleu par la teinture d'iode.

La dextrine soumise à l'action de la chaleur ne se boursoufle pas et ne se décompose qu'au-dessus de 200 degrés, en donnant naissance à de l'hydrogène carboné, de l'acide acétique ; sa dissolution dévie vers la droite le plan de polarisation et se colore en violet par la teinture d'iode.

SUR QUELQUES NOUVELLES COMBINAISONS DU FER, ET SUR L'ATOMICITÉ DE CET ÉLÉMENT

DEUXIÈME PARTIE (1);

Par M. SCHEURER-KESTNER.

Dans un premier travail j'ai cherché à démontrer que le fer peut être considéré comme jouant, dans les sels ferriques, le rôle d'élément hexatomique. Mes recherches ont porté sur les sels polyacides de cet élément, dont un certain nombre, quoique bien définis et cristallisés, ne se prêtent pas à une représentation rationnelle en conservant l'ancien poids atomique du corps.

La molécule de ces composés contenant un nombre impair de radicaux d'acides, le fer a pu être considéré comme hexatomique, hypothèse basée sur la densité de vapeur du chlorure ferrique, et qui permet de représenter d'une manière rationnelle une série de corps contenant cinq radicaux d'acide pour un de ferricum. Dans un travail récent, M. H. Schiff (2) a fait remarquer qu'en prenant le nombre 112 pour l'équivalent du ferricum, il faut doubler, sans utilité, les formules des aluns, tandis qu'en employant le nombre 56 (correspondant au ferricum triatomique) on peut représenter la molécule des sels ferriques contenant

(1) *Voyez* la première partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 422.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI.

112 de fer en écrivant deux fois le radical Fe''' (= 56). De cette manière ces composés sont formés par la condensation de deux atomes du radical ferrique triatomique en un seul.

D'apès M. Schiff (1), tous les sels ferriques neutres doivent être représentés par des formules contenant Fe'''^2, excepté ceux qui renferment, outre le fer, un autre radical. La formule

$$\left.\begin{matrix} R'''R''' \\ X^6 \end{matrix}\right\}$$

peut, il est vrai, être dédoublée; mais il faudrait, dans ce cas, donner au sulfate une formule inadmissible

$$\left.\begin{matrix} R''' \\ 1\tfrac{1}{2}\,(F\Theta^2)'' \end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

En admettant l'élément hexatomique R^{VI}, les formules d'une foule de sels doubles doivent être doublées, ce qui ne semble ni utile, ni nécessaire.

La notation R'''^2 est, au contraire, préférable à R^{VI} pour les composés

$$\left.\begin{matrix} R'''R''' \\ X^6 \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} R'''R'^3 \\ X^6 \end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} R'''R' \\ X'' \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} 3\,Si^{IV} \\ Al'''K' \end{matrix}\right\}\Theta^8 \text{ (feldspath)};$$

car R'''^2, tout en renfermant le sens de R^{VI}, nous permet de faire ressortir les analogies ci-dessus.

Quant aux composés chlorés, nous les représenterons en supposant que le chlore remplace la molécule $H\Theta$ du type.

Dichlorotétracétate ferrique.

On obtient ce corps en dissolvant une molécule d'hydrate ferrique dans un mélange formé de 2 molécules

(1) Communication particulière.

hlo ıydrique et de 4 d'acide acétique. La li- évaporée sur l'acide sulfurique fournit une cristalli- ɪion d'un sel rouge-jaune qui se dessèche à l'air sans lre d'eau de cristallisation. On peut aussi le préparer ydant par l'acide azotique du chlorure ferreux dissous ns de l'acide acétique très-concentré; le sel cristallise ant le refroidissement de la liqueur; l'eau mère con- ..ent du chlorure ferrique qui la colore en jaune. Les cristaux, desséchés par un courant d'air sec, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

,832 de matière ont produit 0,276 d'oxyde ferrique = 0,1932 d er.

$0^{gr},503$ de matière ont produit 0,366 d'acide carbonique = 0,0998 de carbone, et 0,181 d'eau = 0,0201 d'hydrogène.

$0^{gr},398$ de matière ont produit 0,294 d'acide carbonique = 0,081 de carbone, et 0,140 d'eau = 0,015 d'hydrogène.

$0^{gr},885$ de matière ont donné 0,530 de chlorure d'argent = 0,130 de chlore.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	Théorie.
Fer............	23,3		23,72
Carbone........	19,8	20,2	20,37
Hydrogène......	3,9	3,9	3,79
Chlore..........	14,7		15,0

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^2 \\ 4(C^2H^3O)' \end{matrix}\right\} O^4 + 3H^2O$$
$$Cl^2$$

qui représente le dichlorotétracétate ferrique, corps analogue à l'acétodichloride chromique de M. Schiff

$$\left.\begin{matrix} Cr'''^2 \\ 4(C^2H^3O)' \end{matrix}\right\} O^4$$
$$Cl^2$$

Ce corps est très-soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool; il se décompose facilement en acide acétique qui se dégage et en un sel plus basique, le dichlorotriacétate ferrique, qui cristallise souvent des dissolutions ci-dessus lorsqu'elles ont été portées à l'ébullition ou évaporées au bain-marie.

Dans le but d'obtenir d'autres composés chlorés analogues, j'ai fait réagir l'acide acétique et l'acide chlorhydrique en différentes proportions sur l'hydrate ferrique; mais je n'ai obtenu que des dissolutions sirupeuses se desséchant peu à peu en plaques noires sans traces de cristallisation. Ces plaques noires ne sont solubles dans l'eau que d'une manière incomplète, et ne m'ont pas paru offrir les caractères des combinaisons bien définies. Afin de préparer un sel triacide contenant à la fois du chlore, de l'acétyle et du nitryle, j'ai oxydé par l'acide azotique un mélange de quantités équivalentes de chlorure et d'acétate ferreux de manière à obtenir le composé

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ 2\,(\text{Ə}^{2}H^{3}\Theta)' \\ 2\,(Az\Theta^{2})' \end{matrix}\right\} \Theta^{4} \atop Cl^{2}$$

Mais la réaction se passe différemment. Les liquides obtenus de cette manière ont fourni trois cristallisations différentes; la première était composée de tétracétodiazotate ferrique, la seconde d'azotate ferrique, et la troisième de chlorure ferrique; la réaction a donc lieu d'après l'équation suivante :

$$\begin{gathered} 6\,fe''Cl^{2} + 6\,fe''^{2}\,(\text{Ə}^{2}H^{3}\Theta)'.\Theta + 16\,AzH\Theta^{3} \\ = 3[Fe'''^{2}\,4\,(\text{Ə}^{2}H^{3}\Theta)'.\,2\,(Az\Theta^{2})'\Theta^{6}] \\ + Fe'''^{2}Cl^{6} + Fe'''^{2}\,6\,(Az\Theta^{2})'\Theta^{6} + 4\,Az\Theta^{2} + 8\,H^{2}\Theta. \end{gathered}$$

Le dichlorotétracétate ferrique, traité par l'azotate d'argent, fournit du tétracétodiazotate ferrique; la décomposition est lente, le chlorure d'argent se dépose peu à peu au

sein de la liqueur maintenue à la température de 50 degrés centigrades; au bout de douze heures elle est complète. Lorsque l'azotate d'argent n'a pas été employé en excès, la liqueur, séparée du précipité et évaporée sur l'acide sulfurique, fournit une belle cristallisation. Ces cristaux, séchés, ont donné à l'analyse des nombres qui correspondent au tétracétodiazotate :

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^2 \\ 4\,(C^2H^3O)' \\ 2\,(AzO^2)' \end{matrix}\right\} O^6 + 6\,H^2O.$$

0gr,863 de ce sel ont produit 0,238 d'oxyde ferrique = 0,165 de fer.

0gr,428 de ce sel ont produit 0,170 d'eau = 0,0189 d'hydrogène, et 0,262 d'acide carbonique = 0,0715 de carbone.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer............	19,1	19,31
Carbone........	16,6	16,55
Hydrogène......	4,4	4,33

Triacétodiazotate ferrique.

J'ai obtenu ce sel en traitant 1 molécule du dichlorotriacétate ferrique par 2 molécules d'azotate d'argent. D'après l'équation

$$Fe'''^2\,3\,(C^2H^3O)'.H.Cl^2O^4 + 2\,Ag\,AzO^3$$
$$= 2\,AgCl + Fe'''^2\,3\,(C^2H^3O)'.2\,(AzO^2)'.H.O^6.$$

La liqueur, séparée du précipité de chlorure d'argent et évaporée dans le vide, fournit ce corps en cristaux rhomboïdaux. A l'analyse il a donné les résultats qui suivent :

0gr,426 de matière ont produit 0,200 d'acide carbonique = 0,0545 de carbone, et 0,166 d'eau à 0,0184 d'hydrogène.

0gr,632 de matière ont produit 0,289 d'acide carbonique = 0,079 de carbone, et 0,260 d'eau = 0,028 d'hydrogène.

$1^{gr},780$ de matière ont produit 0,510 d'oxyde = 0,356 de fer.

$0^{gr},883$ de matière ont produit 0,250 d'oxyde = 0,175 de fer.

$0^{gr},444$ de matière ont produit $19^{cc},7$ d'azote à + $8°,9$ et 728,7 de pression barométrique. Volume corrigé = $17^{cc},98$ = 0,0224 d'azote.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Fer............	20,0	19,8	19,48
Carbone........	12,7	12,5	12,56
Hydrogène......	4,3	4,5	4,52
Azote...........	5,0	»	4,87

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ 3(\mathrm{C}^2H^3\mathrm{O}^2)' \\ H.2(Az\mathrm{O}^2)' \end{matrix}\right\} \mathrm{O}^6 + 8H^2\mathrm{O}.$$

Le même sel se produit en introduisant dans un mélange d'acétate et d'azotate ferrique neutres un peu d'hydrate ferrique, ou mieux, en employant les quantités convenables d'hydrate et des deux acides. En évaporant cette dissolution dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, on obtient des plaques cristallines foncées, presque noires, solubles dans l'alcool. Ces cristaux, séchés à 40 degrés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},786$ ont produit 0,220 d'oxyde ferrique = 0,154 de fer.

$0^{gr},392$ ont produit 0,187 d'acide carbonique = 0,0505 de carbone et 0,158 d'eau = 0,0176 d'hydrogène.

$0^{gr},443$ ont produit $19^{cc},2$ d'azote à $9°,3$ et 732,3 de pression barométrique. Volume corrigé = $17^{cc},34$ = 0,0218 d'azote.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer..........	19,6	19,48
Carbone......	12,6	12,56
Hydrogène....	4,5	4,52
Azote....... .	4,9	4,87

J'ai essayé de préparer des sels contenant 2 molécules d'acétyle sur 2 de nitryle, et 1 d'acétyle sur 3 de nitryle, en faisant réagir les quantités convenables d'hydrate ferrique, d'acide acétique et d'acide azotique; la première dissolution n'a fourni qu'un liquide sirupeux sans traces de cristallisation; la seconde a produit des croûtes cristallines que je n'ai pas pu séparer suffisamment de l'eau-mère sirupeuse et qui contenaient 23,4 pour 100 de fer. La formule

$$Fe'''^{2}.\,(C^{2}H^{3}O)'.3\,(AzO^{2})'H.O^{6}+5\,H^{2}O$$

exige 23,32 pour 100 de fer. A la température ordinaire, les deux dissolutions de ces sels se décomposent, des vapeurs nitreuses remplissent peu à peu la cloche sous laquelle on les dessèche, et il se forme un dépôt ocreux d'oxyde ferrique.

Afin de préparer le diacétotriazotate ferrique

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ 2\,(C^{2}H^{3}O)' \\ 3\,(AzO^{2})' \\ H \end{matrix}\right\} O^{6}$$

j'ai traité une molécule du tétracétodiazotate ferrique par une molécule de tétrazotate ferrique d'après l'équation :

$$\underbrace{Fe'''^{2}.\,4(C^{2}H^{3}O)'.\,2(AzO^{2})'O^{6}}_{\text{Tétracétodiazotate ferrique.}}+Fe'''^{2}4\,(AzO^{2})'.H^{2}.O^{6}$$

$$=\underbrace{[Fe'''^{2}.\,2\,(C^{2}H^{3}O)'\,3\,(AzO^{2}.)'H.O^{6}]}_{\text{Diacétotriazotate ferrique.}}$$

Les deux sels mélangés ont été évaporés dans le vide; mais la combinaison ne s'est pas faite, et les cristaux obtenus étaient composés du tétracétodiazotate primitif.

0gr,890 de ce sel ont produit 0,244 d'oxyde = 0,170 de fer.

0gr,531 de ce sel ont produit 0,213 d'eau = 0,0235 d'hydrogène et 0,330 d'acide carbonique = 0,090 de carbone.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer..........	19,1	19,31
Carbone......	17,0	16,55
Hydrogène....	4,4	4,33

Enfin, lorsqu'on cherche à obtenir des sels contenant 4 et 5 molécules de nitryle, il ne se forme pas de combinaison unique au moyen des différents éléments mis en contact. Ces produits se scindent en azotate ferrique neutre qui cristallise dans les liqueurs, en prismes incolores, et en composés contenant plusieurs molécules d'acétyle.

Ainsi un mélange fait dans les proportions de 1 atome de ferricum pour 5 molécules d'acide azotique et 1 d'acide acétique fournit d'abord l'azotate ferrique, puis du diacétotétrazotate, tandis que le même mélange, ne contenant que 4 molécules d'acide azotique, fournit, outre l'azotate ferrique, une dissolution sirupeuse qui ne tarde pas à se prendre en gelée ocreuse.

Les cinq sels que je n'ai pu obtenir cristallisés, se décomposent si facilement lorsqu'on cherche à les dessécher, que je n'ai pas pu vérifier, en employant la dissolution fractionnée, si ce sont de simples mélanges ou des combinaisons définies.

Acétate ferrique basique.

Lorsqu'on laisse une dissolution d'acétate ferreux neutre exposée à l'action de l'air, la surface du liquide se couvre en peu d'instants d'une croûte brune qui augmente promptement, et au bout de quelques jours forme un dépôt ocreux au fond du vase contenant la dissolution. Ce dépôt lavé, puis séché au bain-marie, forme une poudre d'un brun jaune clair qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,622 de matière ont produit 1,256 d'oxyde ferrique = 0,879 de fer.

1gr,454 de matière ont produit 0,232 d'eau = 0,0257 d'hydrogène et 0,392 d'acide carbonique = 0,106 de carbone.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	54,1	54,2
Carbone	7,2	7,46
Hydrogène	1,7	1,56

Ces nombres conduisent à la formule du diacétate triferrique :

$$\left.\begin{matrix} 3\,Fe'''^{2} \\ 2\,(C^{2}H^{3}O)' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{12}.$$

Le liquide séparé de ce dépôt se transforme peu à peu en acétate ferrique neutre.

COMBINAISONS DU FER AVEC L'ACIDE FORMIQUE.

Formiate ferreux.

Suivant M. Gœbel (*Journal de Schweigger*, LXV, p. 155), en dissolvant l'hydrate ferreux dans l'acide formique, on obtient une dissolution qui se recouvre promptement d'une pellicule; par l'évaporation il se précipite de l'oxyde ferreux (?) et de l'acide formique se dégage, de manière qu'il n'est pas possible d'obtenir le sel solide. On lit dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt : « Lorsqu'on traite le sulfate ferreux par le formiate de baryte, on obtient une solution qui dépose par l'évaporation un sous-sel ferrique de couleur jaune (1). »

J'ai obtenu, comme M. Liebig, un sous-sel ferrique en faisant bouillir le formiate ferreux obtenu par la décomposition du formiate de baryum et du sulfate ferreux : mais je n'ai pas remarqué de précipitation d'hydrate ferreux. Du reste, le formiate ferreux est beaucoup plus stable en présence d'un excès d'acide formique. Il vaut mieux, pour procéder à cette préparation, traiter directement la tour-

(1) LIEBIG, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XVII, p. 69.

nure de fer par l'acide formique; la dissolution du métal est très-lente et n'a lieu qu'à une chaleur de 100 degrés.

Pour préparer ce sel, on remplit un ballon de tournure de fer, jusques et y compris le col, et on y introduit de l'acide formique affaibli ayant 1,021 de densité. On met le ballon en communication avec un réfrigérant de Liebig renversé de manière à faire refluer dans le ballon les vapeurs d'acide formique condensées. On obtient de cette manière, au bout de douze à quinze heures d'ébullition, une liqueur verdâtre de 1,065 de densité qu'on filtre pendant qu'elle est encore chaude, et qui abandonne par le refroidissement des tables rhomboïdales d'un vert clair.

Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool, et très-peu solubles dans l'eau froide; ils se décomposent lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau pure, en déposant un sous-sel jaune. La présence d'un excès d'acide formique empêche complétement cette décomposition; le formiate ferreux est beaucoup plus soluble dans l'acide formique que dans l'eau pure. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats qui suivent :

$1^{gr},444$ de matière ont produit 0,627 d'oxyde ferrique = 0,4389 de fer.

$0^{gr},421$ de matière ont produit 0,127 d'eau = 0,01412 d'hydrogène et 0,202 d'acide carbonique = 0,0544 de carbone.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer.	30,4	30,74
Carbone.	13,0	13,18
Hydrogène. . . .	3,4	3,29

Nombres qui conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} fe'' \\ 2(\mathrm{CHO})' \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2H^2\Theta.$$

Formiate ferrique.

L'hydrate ferrique récemment précipité se dissout assez facilement dans l'acide formique, contrairement à ce qui se trouve dans les ouvrages de chimie (1).

On peut même obtenir des sels basiques solubles en mettant l'acide formique en présence d'un excès d'hydrate ferrique.

Le formiate ferrique est beaucoup plus stable que l'acétate; il forme des cristaux jaunes très-brillants, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Soumis à l'analyse, ces cristaux ont fourni les résultats suivants :

$0^{gr},339$ ont produit 0,135 d'oxyde ferrique = 0,0946 de fer.

$0^{gr},532$ ont produit 0,213 d'oxyde = 0,149 de fer.

$0^{gr},482$ ont produit 0,314 d'acide carbonique = 0,085 de carbone et 0,087 d'eau = 0,0096 d'hydrogène.

$0^{gr},403$ ont produit 0,264 d'acide carbonique = 0,0717 de carbone et 0,078 d'eau = 0,0086 d'hydrogène.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Fer	27,9	28,2	28,0
Carbone	17,7	17,8	18,0
Hydrogène	2,0	2,1	2,0

Nombres qui correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^2 \\ 6(\text{€}H\Theta)' \end{matrix}\right\} \Theta^6 + H^2\Theta.$$

(1) On lit à ce sujet dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt : « Le peroxyde de fer hydraté récemment précipité n'est que peu soluble dans l'acide formique; le produit donne par l'évaporation une masse cristalline, brune et déliquescente. » D'après Dœbereiner (*Journal für praktische Chemie*, t. I, p. 371), un mélange de formiate de sodium et d'un sel ferrique perd à l'ébullition presque tout l'oxyde à l'état de sel basique insoluble, de manière que le liquide contient de l'acide formique libre. Le sel basique renferme 76,1 pour 100 d'oxyde, ainsi environ 2 Fe^2O^3 sur 1 d'acide formique. Ce sel fournit à la distillation d'abord de l'acide carbonique, puis de l'acide formique.

Lorsqu'on calcine ce sel, il ne se déforme pas; un mélange d'acide carbonique, d'eau et d'acide formique se dégage, et l'oxyde ferrique obtenu a conservé la forme des cristaux.

Formiates ferriques basiques.

Le formiate ferreux, exposé à l'air, se décompose promptement lorsqu'il ne contient pas d'excès d'acide formique; de l'oxyde ferrique se dépose et le liquide retient du formiate ferrique. Ainsi la décomposition à l'air du formiate ferreux est différente de celle de l'acétate ferreux qui, dans ces circonstances, se transforme partiellement en acétate basique insoluble.

Si l'on fait bouillir le formiate ferreux en contact avec l'air, nous avons vu qu'il se forme un précipité brun-jaune qui est constitué par un formiate basique. Ce corps a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

$0^{gr},500$ du sel ont produit $0,334$ d'oxyde $= 0,234$ de fer.

$0^{gr},316$ du sel ont produit $0,072$ d'eau et $0,061$ d'acide carbonique $= 0,008$ d'hydrogène et $0,00166$ de carbone.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer..........	46,8	46,28
Carbone......	5,2	4,96
Hydrogène....	2,5	2,48

Ces nombres correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ (\text{ƟHƟ})' \\ H^{5} \end{matrix}\right\} Ɵ^{6}.$$

Formio-azotate ferrique.

Lorsqu'on oxyde par l'acide azotique une dissolution de formiate ferreux, il y a fixation de la molécule nitryle dans le composé qui se forme; en effet, la quantité d'acide azotique nécessaire pour que l'oxydation soit complète dé-

passe celle que donne le calcul, en admettant que cet acide agisse seulement comme oxydant; on obtient ainsi une dissolution rouge-jaune qui, séparée par filtration d'une petite quantité d'oxyde précipité et évaporée dans le vide, produit une belle cristallisation d'un sel diacide. Ce corps se forme même en présence d'un excès d'acide formique, et il vaut mieux opérer ainsi, afin d'éviter une décomposition partielle, le nouveau composé étant plus stable en présence de l'acide formique.

En employant le formiate ferreux, tel qu'il est obtenu par la dissolution directe du fer dans l'acide formique et contenant presque toujours un excès d'acide, on chauffe le liquide au bain-marie avant d'y verser goutte à goutte l'acide azotique. Cette liqueur fournit le sel diacide cristallisé, par le refroidissement. Ce corps cristallise en petits prismes rhomboïdaux rouges par transparence et d'un reflet jaune doré; lorsqu'il a été séparé de l'eau mère, il est très-instable et se décompose immédiatement si on élève la température.

Il est déliquescent et soluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse bouillie se décompose en acides formique et azotique qui se dégagent, et en formant un dépôt ocreux d'oxyde ferrique. Le liquide, séparé de ces cristaux, évaporé sur l'acide sulfurique, fournit une nouvelle cristallisation plus confuse que la première, et enfin du formiate ferrique neutre.

Les cristaux du sel diacide, séchés dans un courant d'air sec, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},760$ de matière ont produit 0,191 d'eau = 0,021 d'hydrogène et 0,262 d'acide carbonique = 0,072 de carbone.

$0^{gr},682$ de matière ont produit 0,185 d'eau = 0,0206 d'hydrogène et 0,229 d'acide carbonique = 0,0627 de carbone.

$0^{gr},746$ de matière ont produit 0,309 d'oxyde ferrique = 0,0215 de fer.

$0^{gr},710$ de matière ont produit $0,287$ d'oxyde $= 0,00201$ de fer.

$0^{gr},533$ de matière ont produit $17^{cc},4$ d'azote à $+ 8^{o},9$ et $733,6$ de pression barométrique à $+ 16^{o}$. Volume corrigé $= 16,0 = 0,0200$ d'azote.

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ 3\,(\text{C}H\text{O})' \\ (Az\text{O}^{2})' \\ H^{2} \end{matrix}\right\} \text{O}^{6} + 3\,H^{2}\text{O}$$

qui exige :

	I.	II.	Théorie.
Fer...................	28,9	28,3	28,35
Carbone............	9,4	9,2	9,11
Hydrogène..........	2,8	3,0	2,80
Azote...............	3,7	»	3,54

Comme il s'est formé du formiate ferrique neutre en même temps que ce sel, sa génération est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{6\,[fe''.2\,(\text{C}H\text{O})'.\text{O}^{2}]}_{\text{Formiate ferreux.}} + 4\,AzH\text{O}^{3}$$

$$= 2\,\underbrace{[Fe'''^{2}3\,(\text{C}H\text{O})'.H^{2}.(Az\text{O}^{2\prime})\,\text{O}^{6}]}_{\text{Triformio-azotate ferrique.}}$$

$$+ \underbrace{Fe'''^{2}.6\,(\text{C}H\text{O})'\text{O}^{6}}_{\text{Formiatique ferrique.}} + Az^{2}\text{O}^{2}$$

Ce sel représente le triformio-azotate ferrique composé analogue au triacéto-azotate ferrique décrit dans mon premier travail.

Cette réaction est, comme on le voit, bien différente de celle qui a lieu lorsqu'on opère de la même manière avec l'acétate ferreux ; la quantité de nitryle qui se fixe sur le composé n'est que la moitié de celle qui entre dans la molécule du sel ferrique préparé au moyen de l'acétate.

Cette différence provient de ce que l'acide formique est un acide plus puissant que l'acide acétique; le formyle déplace l'acétyle de ses combinaisons salines et offre, sous ce rapport, des combinaisons plus stables. En partant des acides minéraux, on voit une gradation bien marquée par la manière dont se comportent les sels ferreux vis-à-vis de l'acide azotique. Les sels ferreux à acides minéraux, oxydés par l'acide azotique, ne fixent pas de nitryle (sulfates, chlorhydrates, phosphates, arséniates, etc.). Le formiate ferreux, au contraire, forme un composé ferrique qui contient 1 molécule de nitryle, tandis que l'acétate ferreux, même en présence d'un grand excès d'acide acétique, produit un composé ferrique contenant 2 molécules de nitryle.

Dichlorotétraformiate ferrique.

On prépare ce sel en oxydant par l'acide azotique du chlorure ferreux dissous dans l'acide formique; la dissolution jaune provenant de cette préparation, abandonnée à elle-même, fournit une cristallisation mamelonnée d'un corps chloré de couleur rouge-jaune soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et qui se dessèche à l'air en formant une poudre brune. Ce corps a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

0gr,365 de matière ont produit 0,138 d'oxyde ferrique = 0,0966 de fer.

0gr,242 de matière ont produit 0,166 de chlorure d'argent = 0,041 de chlore.

Ces nombres correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ 4\,CHO \\ Cl^{2} \end{matrix}\right\} O^{4} + 3H^{2}O$$

qui exige :

	Expérience.	Théorie.
Fer.....................	26,4	26,82
Chlore..................	16,6	17,02

La génération de ce sel est exprimée par l'équation

$$4\,\text{fe}''\,\text{Cl}^2 + 4\,\text{CH}^2\text{O}^2 + 2\,\text{Az}\,\text{HO}^3$$
$$= \underbrace{\text{Fe}'''^2\,4\,(\text{CHO})'\,\text{Cl}^2\,\text{O}^4}_{\text{Nouveau sel.}} + \text{Fe}'''^2\,\text{Cl}^6 + \text{Az}^2\text{O}^2 + 2\,\text{H}^2\text{O}.$$

En effet, les eaux mères séparées des cristaux ci-dessus abandonnent une cristallisation de chlorure ferrique lorsqu'elles ont été suffisamment concentrées.

Sels ferriques triacides.

On obtient un composé ferrique contenant à la fois de l'acétyle, du formyle et du nitryle, en faisant réagir les trois acides correspondants, en proportions convenables, sur la quantité calculée d'hydrate ferrique; mais les dissolutions obtenues de cette manière sont étendues, et le sel se décompose à la chaleur et même par l'action prolongée de la lumière. Il vaut donc mieux recourir à l'oxydation des sels ferreux par l'acide azotique, réaction qui permet d'opérer immédiatement sur des liquides assez concentrés.

J'ai oxydé ainsi, par l'acide azotique, un mélange de quantités équivalentes de formiate et d'acétate ferreux; pour éviter un excès d'acide formique, le formiate ferreux a été préparé en décomposant le sulfate ferreux par le formiate de baryum.

Les deux sels ferreux mélangés sont chauffés au bain-marie et en y versant goutte à goutte de l'acide azotique de 1,38 de densité; l'oxydation se fait d'une manière très-régulière sans qu'il y ait décomposition ni précipitation d'oxyde ferrique.

En opérant à une température trop élevée ou avec des

liqueurs trop concentrées, on ne peut quelquefois pas éviter une décomposition partielle du composé, et une petite quantité d'oxyde ferrique se sépare du liquide; mais cette quantité est négligeable (environ $\frac{1}{100}$ du fer se retrouve à l'état d'oxyde).

Lorsque l'oxydation est terminée, on obtient un liquide d'un beau rouge qui se décompose par l'ébullition, même par l'évaporation à 50 degrés ou l'action prolongée de la lumière ; évaporée sur l'acide sulfurique, la liqueur devient très-épaisse et se prend peu à peu en masse rouge, cristalline, très-déliquescente.

Ce sel, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, est insoluble dans l'éther; l'ébullition en précipite de l'oxyde ferrique; séché entre des doubles de papier, puis sur l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

0gr,947 de matière ont produit 0,302 d'oxyde ferrique = 0,210 de fer.

0gr,692 de matière ont produit 0,248 d'eau = 0,027 d'hydrogène et 0,374 d'acide carbonique = 0,102 de carbone.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer.........	22,3	22,9
Carbone.....	14,5	14,7
Hydrogène...	4,0	3,9

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ 2(\mathrm{CHO})' \\ 2(\mathrm{C^2H^3O})' \\ H.(\mathrm{AzO^2})' \end{matrix}\right\} \mathrm{O^6} + 5\mathrm{H^2O}$$

qui représente le diformiodiacéto-azotate ferrique.

Lorsqu'on pèse l'acide azotique nécessaire à la décomposition, on voit que la quantité est plus grande que ne l'indique cette formule, c'est-à-dire qu'on emploie l'acide azo-

tique nécessaire à la génération du composé suivant :

$$\left.\begin{array}{r} Fe'''^{2} \\ 2(\text{€}H\Theta)' \\ 2(\text{€}^{2}H^{3}\Theta)' \\ 2(Az\Theta^{2})' \end{array}\right\} \Theta^{6}.$$

Mais ce sel, sans doute très-instable, se décompose avant que les liquides aient pu être amenés à la concentration voulue pour la cristallisation, et sous la cloche on voit paraître des vapeurs rutilantes. Ce n'est que lorsque le liquide est devenu sirupeux que des cristaux commencent à se montrer. A ce moment, une légère élévation de température (vers 50 degrés) et un refroidissement brusque favorisent singulièrement la cristallisation.

Il arrive souvent de voir, à la suite de cette opération, tout le contenu de la capsule se prendre en masse cristalline; c'est, du reste, un phénomène de sursaturation que j'ai pu observer à plusieurs reprises pour d'autres sels ferriques pendant le cours de ces recherches.

Si l'on pousse l'évaporation dans le vide trop loin, le sel se décompose, en formant une gelée ocreuse.

Le sel cristallisé, desséché sur l'acide sulfurique, perd 3 molécules d'eau.

0gr,602 du sel desséché ont produit 0,218 d'oxyde.
0gr,656 du sel desséché ont produit 0,393 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer...........	25,6	25,7
Carbone.......	16,3	16,5

Ces nombres correspondent à la formule

$$\left.\begin{array}{r} Fe''^{2} \\ 2(\text{€}H\Theta)' \\ 2(\text{€}^{2}H^{3}\Theta)' \\ H.(Az\Theta^{2})' \end{array}\right\} \Theta^{6} + 2H^{2}\Theta.$$

La transformation du sel à 2 molécules de nitryle, ce composé n'en contenant que 1, rappelle celle du tétracétodiazotate ferrique. Nous avons vu, en effet, que ce corps perd facilement 1 molécule de nitryle et forme du tétracétoazotate ferrique

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Fe'''^{2}\\4(C^{2}H^{3}O)'\\2(AzO^{2})'\end{matrix}\right\}O^{6}}_{\text{Tétracétodiazotate.}},\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}Fe'''^{2}\\4(C^{2}H^{3}O)'\\H(AzO^{2})'\end{matrix}\right\}O^{6}}_{\text{Tétracéto-azotate.}}.$$

Combinaisons du fer avec le fluor.

La tournure de fer se dissout lentement dans l'acide fluorhydrique ayant 1,07 de densité. Au bout de quelques jours de contact, on obtient une dissolution verte qui fournit après l'évaporation des prismes verts fortement attachés au fond de la capsule.

Ces cristaux constitués par du fluorure ferreux sont peu solubles dans l'eau et beaucoup plus solubles dans l'acide fluorhydrique; de sorte qu'ils se précipitent à mesure de la dissolution du fer dans l'acide, lorsqu'on emploie ce dernier très-étendu. Ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

1gr,582 de matière ont produit 0,372 de fer, dosé par le caméléon.

1gr,252 de matière ont produit 0,295 de fer, dosé par le caméléon.

Pour doser l'eau, les cristaux réduits en poudre ont été mélangés avec un grand excès d'oxyde de plomb, et le mélange a été introduit dans le creuset, puis recouvert d'une couche d'oxyde destiné à retenir l'acide fluorhydrique.

2gr,324 de matière, calcinés avec l'oxyde de plomb, ont perdu 1,417 à la calcination.

1gr,233 de matière, calcinés comme ci-dessus, ont perdu 0,750.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Fer	23,5	23,5	23,52
Eau	60,9	60,8	60,5
Fluor par différence	15,6	15,7	15,98

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} fe'' \\ Fl^2 \end{matrix}\right\} + 8H^2\Theta.$$

A une température élevée, ce sel fond dans son eau de cristallisation; l'eau se dégage et laisse une masse saline blanche, si l'on a opéré à l'abri de l'air. Mais si l'accès de l'air n'est pas interdit, de l'acide fluorhydrique se dégage et il reste de l'oxyde ferrique mélangé à du fluorure ferrique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique à une dissolution chaude de fluorure ferreux ne contenant pas d'acide fluorhydrique en excès, le sel ferreux s'oxyde et on obtient une dissolution incolore qui, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, fournit une masse cristalline blanche, hygroscopique et contenant de l'acide azotique. C'est un mélange d'azotate et de fluorure ferrique neutres.

Fluorure ferrique.

Le fluorure ferreux, additionné d'acide fluorhydrique et oxydé par l'acide azotique, se transforme en fluorure ferrique; l'acide azotique ne sert que de corps oxydant. On obtient ainsi un liquide incolore qui cristallise. Les cristaux du fluorure ferrique sont incolores, peu solubles, de sorte que la cristallisation a lieu pendant le refroidissement du liquide; ils sont complétement insolubles dans l'alcool. A l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

2gr,062 de matière ont produit 0,852 d'oxyde ferrique.

1gr,253 de matière ont produit 0,517 d'oxyde ferrique.

0gr,676 de matière, calcinés avec de l'oxyde de plomb, ont perdu 0,281.

$0^{gr},522$ de matière, calcinés avec de l'oxyde de plomb, ont perdu 0,219.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Fer.	28,9	28,8	28,96
Eau................	41,5	41,9	41,66
Fluor par différence...	29,6	29,3	29,38

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ Fl^{6} \end{matrix}\right\} + 9H^{2}\Theta.$$

Le fluorure ferrique cristallisé perd, à 100 degrés, le tiers de son eau de cristallisation.

$1^{gr},717$ de matière ont perdu, à 100 degrés, 0,247; soit 14,2 pour 100.

La formation du sel à 6 molécules d'eau

$$\left.\begin{matrix} Fe'''^{2} \\ Fl^{6} \end{matrix}\right\} + 6H^{2}\Theta$$

exige une perte de 13,91 pour 100.

Il n'est pas possible d'enlever au fluorure ferrique les 6 dernières molécules d'eau. Chauffé, au-dessus de 100 degrés, de quelques degrés seulement, il se décompose et de l'acide fluorhydrique se dégage en même temps que l'eau.

L'hydrate ferrique se dissout dans l'acide fluorhydrique en s'échauffant; la réaction est très-vive; mais tandis que l'hydrate est très-soluble dans le chlorure ferrique, il est complétement insoluble dans le fluorure; il ne se forme pas de composés basiques solubles. La dissolution de l'hydrate ferrique dans l'acide fluorhydrique est incolore et fournit, par l'évaporation, les cristaux ci-dessus contenant 9 molécules d'eau.

J'ai cherché à obtenir des sels polyacides en oxydant par l'acide azotique du fluorure ferreux additionné d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou d'acide formique. Mais

il n'y a pas eu formation de sels acides. Les liqueurs évaporées ont fourni d'abord une cristallisation de fluorure ferrique neutre, sel le moins soluble, et elles contenaient en outre du formiate et de l'acétate ferrique neutres.

Le fluorure ferrique possède la remarquable propriété de n'être pas décomposé complétement par les alcalis.

L'ammoniaque en précipite un sous-sel de couleur jaune qui, séché, forme une poudre jaune légère. Bouillie avec de l'ammoniaque, de l'hydrate de potassium ou de sodium, cette poudre cède un peu d'acide fluorhydrique à ces corps, sans en être débarrassée complétement.

Lorsque ce corps a été préparé au moyen de l'ammoniaque, ajoutée à froid au fluorure ferrique et en évitant d'en employer un grand excès, il est d'une composition constante, comme le prouvent les résultats de l'analyse.

$0^{gr},853$ de matière d'une première préparation ont produit 0,687 d'oxyde ferrique.

$0^{gr},902$ de la même préparation, calcinés avec l'oxyde de plomb, ont perdu 0,085.

$1^{gr},186$ de matière provenant d'une seconde préparation ont produit 0,940 d'oxyde ferrique.

$1^{gr},252$ de la même préparation, calcinés avec l'oxyde de plomb, ont perdu 0,115.

Ces résultats conduisent à la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} Fe''''^{2} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} \Theta^{4} \\ Fl$$

qui exige :

	I.	II.	Théorie.
Fer................	57,8	56,7	56,62
Eau................	10,1	11,0	9,60
Fluor par différence...	9,4	9,1	9,09

Ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe; il se dégage de l'eau et de l'acide fluorhydrique; à la chaleur rouge, il ne reste que de l'oxyde ferrique pur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide glyoxylique; par M. H. Debus (1).

L'acide glyoxylique, qui se forme par l'oxydation de l'alcool sous l'influence de l'acide nitrique, ou par la décomposition spontanée de l'éther nitreux (2), est un composé organique simple dans sa constitution et qui offre les relations les plus intéressantes avec les acides oxalique et glycolique. Il est à l'acide oxalique ce que l'acide sulfureux est à l'acide sulfurique, et il offre avec l'acide glycolique les mêmes relations que l'aldéhyde avec l'alcool. Les expériences suivantes mettent ces relations en évidence.

Combinaisons des glyoxylates avec les sulfites. — Lorsqu'on mélange une solution concentrée de sulfite acide de soude avec le quart de son volume d'une solution sirupeuse d'acide glyoxylique, il se forme, dans l'espace d'un à deux jours, un précipité en petits cristaux indistincts. Ces cristaux, lavés à l'eau glacée, puis purifiés par cristallisation dans une très-petite quantité d'eau bouillante et séchés, constituent une combinaison de glyoxylate acide de soude et de sulfite acide de soude $C^2HNaO^3 + SHNaO^3$ (3).

Le glyoxylate de chaux délayé dans une petite quantité d'eau se dissout rapidement lorsqu'on dirige dans la liqueur un courant de gaz sulfureux. La solution, concen-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 129 (nouvelle série, t. L); mai 1863.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 216, et t. LVI, p. 336.

(3) $C = 12$. $H = 1$. $O = 16$. $S = 32$.

trée au bain-marie et abandonnée dans une atmosphère sèche, laisse déposer des cristaux incolores, qui constituent une combinaison de glyoxylate acide de chaux et de bisulfite de chaux : 2 $(C^2HCaO^3 + SHCaO^3) + 5H^2O$.

L'eau mère d'où ce sel s'est déposé renferme de l'acide glyoxylique libre. Les propriétés de l'acide glyoxylique rappellent celles des aldéhydes. Si son pouvoir acide était moins énergique, il se combinerait sans doute avec les bisulfites comme font l'hydrure de salicyle et d'autres aldéhydes, dont d'autres caractères le rapprochent, comme on le verra plus loin.

Combinaison du glyoxylate de chaux avec du lactate de chaux. — Dans le but d'enlever de l'hydrogène à l'acide lactique pour le transformer en un homologue $(C^3H^4O^3)$ de l'acide glyoxylique, M. Debus a d'abord chauffé l'acide lactique avec l'acide nitrique, expérience qui a donné un résultat négatif; puis il a traité par l'acide nitrique un mélange d'alcool et d'acide lactique. Il a obtenu ainsi un acide dont le sel de chaux était moins soluble dans l'eau bouillante que le glycolate et le glyoxylate, et se déposait pendant le refroidissement de la solution bouillante en grains cristallins. La composition de ce sel était exprimée par la formule

$$C^5H^8Ca^2O^7 = C^2HCaO^3 + C^3H^5CaO^3 + H^2O,$$

qui représente une combinaison de glyoxylate et de lactate de chaux.

Combinaisons ammoniacales des glyoxylates. — Lorsqu'on dissout du glyoxylate d'ammoniaque dans la plus petite quantité possible d'eau chaude et qu'on ajoute la solution à une solution concentrée de chlorure de calcium, le tout se prend immédiatement en une gelée transparente qui se convertit bientôt en une masse de cristaux.

Ces cristaux constituent une combinaison de glyoxylate de chaux et d'ammoniaque : 3 (C^2HCaO^3), 2 $AzH^3 + H^2O$.

La solution aqueuse de cette combinaison possède une réaction alcaline ; elle ne donne pas de précipité avec l'eau de chaux. La même combinaison se précipite à l'état anhydre lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution bouillante et saturée de glyoxylate de chaux. L'auteur décrit aussi une combinaison de glyoxylate de plomb avec l'ammoniaque.

Action des agents réducteurs sur l'acide glyoxylique et le glyoxylate de chaux. — L'acide iodhydrique ne paraît pas réagir sur le glyoxylate de chaux. Lorsqu'on sature une solution d'acide glyoxylique par l'hydrogène sulfuré, qu'on laisse reposer la liqueur pendant plusieurs jours et qu'on l'évapore ensuite dans le vide, elle se prend en une masse de mamelons empâtés dans une eau mère visqueuse. Ces cristaux paraissent être un acide sulfuré. Du moins, lorsqu'on traite à plusieurs reprises une solution concentrée de glyoxylate de chaux par l'hydrogène sulfuré et qu'on ajoute de l'alcool à la solution, on obtient un précipité volumineux d'un sel de chaux qui renferme

$$C^4H^2Ca^2 \left.\begin{matrix} O^5 \\ S \end{matrix}\right\} + 3H^2O.$$

L'acide de ce sel, qui constitue sans doute les mamelons dont il vient d'être question, représente 2 molécules d'acide glyoxylique $C^4H^4O^6$ où O a été remplacé par S.

L'acide glyoxylique dissout le zinc sans dégager une quantité correspondante d'hydrogène. Dans cette expérience, il fixe directement de l'hydrogène pour se convertir en acide glycolique $C^2H^2O^3 + H^2 = C^2H^4O^3$ (1).

---

(1) L'auteur admet que l'action du zinc sur l'acide glyoxylique s'accomplit selon l'équation

$$\underbrace{3(C^2H^2O^3)}_{\text{Ac. glyoxylique.}} + Zn^4 = \underbrace{2(C^2H^2Zn)O^3}_{\text{Glycolate de zinc.}} + \underbrace{C^2Zn^2O^3}_{\text{Glyoxylate de zinc.}}$$

Il y aurait ici, comme on voit, fixation de zinc, ce qui revient à une fixation

On s'en est assuré en transformant le glycolate de zinc obtenu en glycolate de chaux : $2(C^2H^3CaO^3) + 3H^2O$ dont la composition a été déterminée par l'analyse. Il se forme en même temps une petite quantité d'oxalate de chaux. En terminant, l'auteur propose pour l'acide glyoxylique la formule rationnelle $C^2 \left.\begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix}\right\} O^2$.

Sur le passage de la série acrylique dans la série des corps gras, et réciproquement; par M. E. Linnemann (1).

I. *Action du brome sur l'acétone.* — L'acétone se combine facilement avec le brome. Chaque goutte de ce dernier corps est absorbée par l'acétone avec sifflement et dégagement de chaleur. Pour mélanger de grandes quantités des deux corps, il est nécessaire de refroidir fortement le mélange. Une molécule d'acétone absorbe facilement, dans ces circonstances, une molécule de brome Br^2. Sur la fin de l'opération, et aussi lorsqu'on ajoute le brome trop vite, il se dégage une petite quantité d'acide bromhydrique.

Il arrive quelquefois que le brome ne se combine pas immédiatement avec l'acétone. On observe alors, au bout de quelque temps, une réaction subite qui donne naissance à de l'acide bromhydrique. Chose curieuse, il suffit d'ajouter à un mélange inerte d'acétone et de brome une petite quantité du liquide qui résulte de cette réaction, pour que la combinaison du brome avec l'acétone s'accomplisse immédiatement.

---

d'hydrogène. Le glyoxylate de zinc formé se dédoublerait ensuite en glycolate de zinc et en oxalate.

Je rappelle ici que l'acide oxalique se forme aussi par la réduction de l'acide glycolique. (A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXV, p. 307 (nouvelle série t. XLIX); mars 1863.

Le produit résultant de la combinaison directe du brome avec l'acétone, et qu'on peut nommer bromure d'acétone $C^3H^6O.Br^2$, est un corps peu stable. A la température ordinaire déjà il se décompose en dégageant de l'acide bromhydrique et en brunissant ; en même temps il se développe l'odeur si irritante de l'acroléine.

En perdant les éléments de l'acide bromhydrique, le bromure d'acétone peut donner les produits suivants :

$$C^3H^6O\,Br^2 - H^2Br = \begin{cases} C^3H^5O.Br & \text{bromure de propionyle,} \\ C^3H^5BrO & \text{épibromhydrine,} \\ C^3H^4O.HBr & \text{bromhydrate d'acroléine.} \end{cases}$$

$$C^3H^6O.Br^2 - 2\,HBr^2 = C^3H^4O \qquad \text{acroléine.}$$

En effet, dans les produits de la distillation du bromure d'acétone, on peut constater la présence de ces corps, particulièrement de l'épibromhydrine et de l'acroléine. Lorsqu'on distille à plusieurs reprises le bromure d'acétone sur de la potasse caustique, on obtient un liquide qui se comporte comme un mélange d'acétone et d'épibromhydrine.

Lorsqu'on distille du bromure d'acétone sur de l'oxyde de plomb, il passe un mélange d'acroléine et d'acétone.

Le bromure d'acétone est plus dense que l'eau au fond de laquelle il forme une couche distincte. Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'argent à ce liquide, il se forme de l'acide acrylique ou les produits de son oxydation, l'acide formique et l'acide acétique. L'auteur a obtenu, dans une première expérience, de l'acide acrylique, et, dans une seconde, un mélange d'acide formique et d'acide acétique. Il décrit un sel double cristallisable en petits mamelons, et qui constitue un formio-acétate de plomb

$$C^7H^{14}Pb^4O^{10} = 3\,C^2H^3PbO^2 + CHPb\,O^2 + 2\,H^2O.$$

Lorsqu'on ajoute l'oxyde d'argent au bromure d'acétone par petites portions, il se forme du bromure d'argent et du propionate d'argent. La formation de l'acide propio-

nique s'explique facilement par l'action de l'eau sur le bromure de propionyle qui représente du bromure d'acroléine moins une molécule d'acide bromhydrique.

II. *Transformation de l'acroléine en alcool propylique.* — L'amalgame de sodium agit très-énergiquement sur la solution aqueuse de l'acroléine. Pour faire cette expérience, il suffit de faire arriver par petites portions, sur de l'amalgame de sodium renfermant un excès de mercure et convenablement refroidi, le produit brut de la distillation de la glycérine avec du sulfate acide de potasse. Lorsque l'action est épuisée, au bout de vingt-quatre heures, on met de nouveau la liqueur alcaline en contact avec de l'amalgame de sodium. On distille ensuite un tiers de la liqueur, et on soumet de nouveau le produit à l'action de l'amalgame. Enfin, un tiers du liquide résultant de ce dernier traitement est séparé par la distillation, mis en contact avec un excès de chlorure de calcium et distillé au bout de vingt-quatre heures. Le premier produit qui passe et qui est formé d'un liquide inflammable nageant sur une solution aqueuse est mis en contact avec du chlorure de calcium fondu. Le liquide qui surnage le chlorure de calcium est rectifié de nouveau sur des fragments de chlorure et finalement sur un morceau de sodium.

La liqueur commence à bouillir à 86 degrés, et à 100 degrés le tout a passé. On parvient à séparer de ce liquide deux produits : l'un bout de 87 à 88 degrés : c'est de l'alcool propylique qui possède le même point d'ébullition que celui que M. Friedel a obtenu avec l'acétone ; l'autre produit bout de 96 à 98 degrés et possède de même la composition de l'alcool propylique. Il n'est point douteux, par conséquent, qu'il existe deux modifications isomériques de l'alcool propylique. Leur point d'ébullition diffère de 10 degrés.

III. *Transformation de l'acide acrylique en acide propionique.* — Une solution aqueuse d'acide acrylique $G^3H^4\Theta^2$,

préparée par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acroléine, selon la méthode de M. Claus, est convertie, par l'action de l'amalgame de sodium, en acide propionique $C^3H^6O^2$, par fixation directe de 2 atomes d'hydrogène.

Sur l'extraction du thallium des dépôts des chambres de plomb et sur quelques combinaisons de ce métal; par M. R. Böttger (1).

M. Böttger a eu occasion de rechercher la présence du thallium dans les dépôts des chambres de plomb d'un certain nombre de fabriques allemandes. Il n'a rencontré ce métal que dans les dépôts d'une fabrique d'acide sulfurique d'Aix-la-Chapelle, où l'on brûle des pyrites provenant de Theux en Belgique; et, en second lieu, dans les dépôts de la fabrique d'Oker, près de Goslar (Harz). Il a constaté que le thallium n'accompagne pas constamment le sélénium; ainsi les dépôts de la fabrique d'Aix-la-Chapelle ne renferment pas de sélénium, tandis que les dépôts si riches en sélénium de Zwickau sont exempts de thallium.

Voici le procédé qu'il a employé pour extraire le thallium des dépôts provenant de la fabrique d'Oker.

On traite les dépôts rougeâtres par quatre à six fois leur poids d'eau distillée dans une capsule de porcelaine. On porte la liqueur à l'ébullition et on y ajoute peu à peu du carbonate de soude pulvérisé, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé et que la liqueur ait pris une réaction fortement alcaline. On continue à faire bouillir, en agitant la liqueur, jusqu'à ce que la couleur rougeâtre des dépôts se soit transformée en une couleur noire provenant principalement de la présence d'un sel mercureux.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 175 (nouvelle série, t. L); mai 1863.

On jette alors le tout sur un filtre double, on lave à l'eau, on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée, et on ajoute au liquide une petite quantité de cyanure de potassium en poudre; on porte ensuite la liqueur à l'ébullition; on filtre de nouveau et on dirige dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, aussi longtemps qu'il se forme un précipité floconneux noir de sulfure de thallium. On lave celui-ci par décantation et on le recueille sur un filtre.

Le dépôt noir insoluble dans la solution de carbonate de soude renferme encore du thallium. On le fait bouillir à plusieurs reprises avec une solution moyennement concentrée d'acide oxalique; on répète ce traitement jusqu'à ce que le résidu séparé par le filtre de la solution ne montre plus que faiblement, au spectroscope, la ligne verte caractéristique du thallium. La liqueur filtrée acide est ensuite portée à l'ébullition, sursaturée par du carbonate de soude qu'on y ajoute en poudre, puis additionnée d'une certaine quantité de cyanure de potassium. La solution, saturée par l'hydrogène sulfuré, laisse précipiter du sulfure de thallium, auquel est mélangée une certaine quantité de sulfure de mercure. On fait bouillir ce mélange de sulfure avec de l'acide nitrique pur d'une densité de 1,20. Le thallium se dissout et le sulfure de mercure reste à l'état insoluble. La solution nitrique est additionnée d'acide sulfurique, évaporée à siccité, et le résidu sec est repris par l'eau bouillante. De la solution du sulfate de thallium le zinc pur précipite le métal.

L'auteur fait remarquer que ce procédé s'applique exclusivement à l'extraction du thallium des boues provenant de la fabrique d'Oker, et qu'il serait nécessaire, sans doute, de lui faire subir certaines modifications si l'on voulait s'en servir pour le traitement de dépôts thallifères d'autre provenance.

Sur la transformation de la benzine en acide phénique et en acide benzoïque; par M. Church (1).

L'auteur obtient la benzine chlorée (chlorure de phényle) en chauffant un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que du chlore commence à se dégager, et en versant ensuite sur le liquide de la benzine. La réaction est énergique. On se sert d'un réfrigérant ascendant pour condenser les vapeurs qui se dégagent en abondance. Le produit brut de cette réaction, qui consiste principalement en chlorhydrate de chlorobenzine,

$$C^6H^5Cl, HCl \ (2),$$

étant lavé avec une solution concentrée de potasse et rectifié une ou deux fois, donne une quantité considérable de chlorure de phényle bouillant à 136 degrés et complétement identique avec le chlorure de phényle obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool phénylique. Lorsqu'on distille ce produit sur de l'amalgame de sodium, il reste un résidu renfermant du phényle $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}$ et un corps cristallin probablement identique avec le chrysène nC^6H^4. Les produits qui passent à la distillation renferment, indépendamment d'une quantité notable de benzine régénérée, un carbure d'hydrogène bouillant vers 91 degrés, et possédant la composition C^6H^4.

Une solution alcoolique de potasse réagit avec énergie sur la benzine chlorée brute; il se forme du chlorure de

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. I, p. 76 (mars 1863).
(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

potassium et de l'acide (alcool) phénique,

$$C^6H^5Cl + KHO = KCl + C^6H^5HO.$$

L'acide phénique ainsi obtenu, convenablement purifié, bout de 186 à 187 degrés et ne se distingue en rien de l'acide phénique ordinaire.

Il se combine facilement avec l'acide sulfurique pour former de l'acide phénylsulfurique $C^6H^5HSO^4$. On a saturé cet acide par la baryte et on a distillé le phénylsulfate de baryte, $C^6H^5BaSO^4$, séché à 115 degrés avec du cyanure de baryum. On a obtenu, parmi les produits distillés, de la benzine, de l'acide phénique et du cyanure de phényle ou benzonitrile. Ce corps a été isolé. Soumis à l'ébullition avec de la potasse, il a donné de l'ammoniaque et du benzoate de potasse, d'après la réaction connue (1).

Sur les combinaisons hexyliques;
par MM. Erlenmeyer et Wanklyn (2).

Iodure d'hexyle. — Pour préparer ce composé à l'aide

---

(1) Il résulte de ces expériences que la benzine chlorée et le chlorure de phényle sont identiques. Je rappelle qu'on n'est pas arrivé à la même conclusion concernant la benzine bromée et le bromure de phényle. M. Riche a obtenu ce dernier corps en faisant réagir le perbromure de phosphore sur l'alcool phénylique.

Traité par le sodium, il n'a pas donné de phényle, tandis que la benzine bromée se convertit dans ces circonstances en phényle solide $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}$, ainsi que l'a montré M. Fittig. L'isomérie des deux bromures, si elle existe, tendrait à faire supposer qu'ils se rattachent à deux alcools isomériques, dont l'un, l'alcool phénique, serait l'homologue de l'alcool crésylique, et l'autre, inconnu, serait l'homologue de l'alcool benzylique. On sait d'ailleurs que cette isomérie existe entre l'alcool crésylique et l'alcool benzylique.

(A. W.)

(2) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. VI, p. 274.

de la mannite (1), il convient de distiller dans un courant rapide d'acide carbonique 24 grammes d'iode avec 300 centimètres cubes d'acide iodhydrique, bouillant à 126 degrés. Le produit de la distillation forme deux couches dont l'inférieure, presque noire, constitue l'iodure d'hexyle. L'iodure brut est un liquide d'un vert olive. Lorsqu'on le distille, il se décompose sensiblement avec dégagement d'iode et d'acide iodhydrique. On peut le distiller avec de l'eau dans un courant de gaz carbonique ou encore dans un courant de vapeur d'eau. Il constitue alors un liquide parfaitement incolore, possédant à 0 degré une densité de 1,4447 (rapportée à celle de l'eau à 4 degrés), et à 50 degrés une densité de 1,3812. Pour 50 degrés son coefficient de dilatation est par conséquent de 0,0460 (c'est-à-dire égal au quart de celui du gaz). Son point d'ébullition est situé à 167,5 (corrigé) sous la pression de 753 millimètres. La potasse alcoolique le dédouble en hexylène et en iodure. Il se forme en même temps d'autres produits.

Lorsqu'on chauffe volumes égaux d'eau et d'iodure d'hexyle de 190 à 200 degrés dans des tubes scellés, l'eau se charge de l'acide iodhydrique, et de l'hexylène est mis en liberté.

L'acide acétique dissout l'iodure d'hexyle sans le décomposer, même lorsqu'on chauffe à 160 degrés. Après avoir ajouté de l'acétate de plomb à cette solution, on a chauffé dans une cornue. Il s'est séparé beaucoup d'iodure de plomb; mais il ne s'est point formé un éther acétique. Le seul produit de la réaction était de l'hexylène.

Le mercure a immédiatement réagi sur l'iodure d'hexyle au soleil. Il s'est formé beaucoup d'iodure de mercure et un

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXV, p. 364.

liquide qui bouillait environ à 70 degrés, et qui était probablement de l'hydrure d'hexyle C^6H^{14}.

L'action du sodium sur l'iodure d'hexyle donne naissance à de l'hexylène et à l'hydrure d'hexyle. Il se dégage en même temps de l'hydrogène. La réaction s'accomplit probablement selon les équations suivantes :

1° $2\,C^6H^{13}I + Na^2 = C^6H^{12} + C^6H^{14} + 2(NaI)$,

2° $2\,C^6H^{13}I + Na^2 = 2(C^6H^{12}) + H^2 + NaI^2$.

On a fait réagir l'iodure d'hexyle sur l'oxalate d'argent : soit qu'on ait employé le sel sec, soit qu'on ait ajouté de l'eau ou de l'éther, il s'est formé de l'hexylène ; de l'acide oxalique a été mis en liberté, et on a obtenu une petite quantité d'un corps possédant l'odeur de l'alcool hexylique. On n'a pas pu constater la formation d'un oxalate hexylique.

Lorsqu'on chauffe l'iodure d'hexyle avec du zinc et de l'eau dans des tubes scellés, au bain d'huile, de 160 à 170 degrés, ou avec du zinc, de l'alcool au bain-marie, il se forme de l'hydrure d'hexyle bouillant à 68°,5, sous la pression de $754^{mm},3$ et possédant à 16°,5 une densité de 0,6645.

Lorsqu'on chauffe l'iodure d'hexyle brut avec de l'oxyde d'argent et d'eau, il se forme une grande quantité d'iodure d'argent, et l'on obtient, en soumettant le tout à la distillation, trois produits :

L'un bouillant à 70 degrés, et qui forme le tiers du liquide distillé : c'est de l'hexylène ;

L'autre bouillant entre 137 et 170 degrés : c'est de l'alcool hexylique impur ;

Le troisième bouillant au-dessus de 170 degrés.

La seconde portion, mise en digestion sur du sulfate de cuivre, a été rectifiée sur ce sel. Après plusieurs distillations, on a obtenu un produit bouillant entre 138 et 142 degrés. Ce

produit renfermant encore une petite quantité d'iode, on l'a distillé sur de l'hydrate de potasse. Il a passé d'abord de l'hexylène et le point d'ébullition du produit principal s'est fixé de 135 à 137 degrés.

Ce corps était l'alcool hexylique.

Le troisième produit avait passé au-dessus de 170 degrés. Après l'avoir chauffé dans un courant de gaz carbonique jusqu'à ce que le produit qui passait ne renfermât plus d'iode, on a obtenu un résidu qui passait entre 200 et 205 degrés. Ce produit possédait une composition très-rapprochée de celle de l'éther hexylique $C^{12}H^{26}O$.

L'iodure d'hexyle est décomposé énergiquement par le brome. De l'iode est mis en liberté et l'on obtient un produit bromé qui était probablement un mélange de $C^{6}H^{13}Br$ et de $C^{6}H^{12}Br^{2}$.

Hexylène. — Liquide mobile plus léger que l'eau; point d'ébullition, 68-70 degrés. Densité de vapeur, 2,88-2,97; densité de vapeur calculée, 2,9022. Se combine avec le brome avec sifflement et fournit le bromure $C^{6}H^{12}Br^{2}$. Lorsqu'on mêle de l'hexylène avec de l'acide sulfurique renfermant 99,3 pour 100 de $SO^{4}H^{2}$, il se manifeste une réaction très-vive: le mélange entre en ébullition, se colore en rouge brun, dégage de l'acide sulfureux. Étendu d'eau il donne un liquide épais, oléagineux, qui est probablement du parahexylène.

Lorsqu'on mélange 3 volumes de cet acide sulfurique concentré avec 1 volume d'eau, qu'on laisse refroidir et qu'on ajoute à 1 volume de l'acide ainsi obtenu 1 volume d'hexylène, celui-ci se combine peu à peu avec l'acide lorsqu'on agite le mélange. Il est bon de refroidir. Il ne se forme point d'acide sulfureux, et le liquide se colore en jaune. Étendu d'eau, ce liquide laisse séparer un corps oléagineux, lequel, après lavage à l'eau et dessiccation sur du sulfate de cuivre, montre tous les caractères de

l'alcool hexylique. Il bout à 137 degrés sous la pression de 756 millimètres. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, de 165 à 170 degrés, de l'hexylène avec une solution d'acide iodhydrique bouillant à 126 degrés, il se forme un liquide plus dense que l'eau, bouillant à 165 degrés et identique avec l'iodure d'hexyle obtenu par réduction de la mannite. L'acide bromhydrique, d'une densité de 1,87, paraît se combiner très-lentement avec l'hexylène.

Alcool hexylique. — On a obtenu cet alcool par deux procédés différents : 1° en traitant l'iodure d'hexyle par l'oxyde d'argent et l'eau, et 2° en traitant l'hexylène par de l'acide sulfurique d'une concentration moyenne. L'alcool caproïque de M. Faget bout de 148 à 154 degrés. Celui que MM. Pelouze et Cahours ont obtenu avec l'hydrure d'hexyle existant dans le pétrole américain bout à 150 degrés, tandis que celui qu'on vient de décrire bout à 137 degrés. Ce dernier possède une odeur aromatique agréable. Il dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène. Le brome agit sur lui avec énergie.

L'acide sulfurique concentré le dissout d'abord à froid, mais du jour au lendemain il se sépare un liquide oléagineux épais qui présente la composition d'un carbure C^nH^{2n} et qui est probablement du parahexylène.

Si l'on remplace, dans cette expérience, l'acide sulfurique concentré par l'acide étendu d'un tiers de son volume d'eau, et qu'on étend d'eau immédiatement après avoir mêlé les deux liquides, il se sépare une certaine quantité d'alcool, et l'on obtient un liquide acide qui, neutralisé par la baryte, donne un sel de baryte soluble.

Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique donnent avec l'alcool hexylique une liqueur douée d'une odeur aromatique agréable mais pénétrante.

D'après ce qui précède on voit que l'iodure d'hexyle se distingue par ce caractère, que dans toutes ses réactions il

se produit deux décompositions parallèles ; les unes donnent de l'hexylène, les autres ressemblent à celles que donnent les autres iodures alcooliques (1).

(1) Il est évident, d'après les expériences des auteurs, que les corps désignés par MM. Erlenmeyer et Wanklyn sous les noms d'*iodure d'hexyle* et d'*alcool hexylique* sont, comme je l'ai présumé (*), les homologues des corps que j'ai désignés sous les noms d'*iodhydrate d'amylène* et d'*hydrate d'amylène*. Ces derniers noms expriment mieux que ceux qui ont été choisis par ces auteurs, ce que cette classe de corps offre de particulier dans leurs réactions. L'isomérie entre ces corps et les alcools proprement dits est si grossière, pour ainsi dire, qu'il paraît peu convenable d'appliquer les mêmes noms aux uns et aux autres. Il est d'autant plus nécessaire de les distinguer dans la nomenclature, que l'isomérie dont il s'agit n'est pas la seule qu'on observe dans les alcools. L'alcool propylique de M. Friedel diffère de l'alcool propylique normal, et il n'est point démontré que l'alcool propylique de M. Berthelot soit identique avec les précédents. Voilà des isoméries fines, si l'on peut s'exprimer ainsi, et pour lesquelles on pourrait se dispenser, provisoirement, de créer de nouveaux mots. Mais il n'en est pas ainsi de l'isomérie que j'ai signalée le premier entre les alcools proprement dits et les hydrates des carbures d'hydrogène $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n}$. (A. W.)

(*) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 715.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXVIII. (3e Série.)

Pages.

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

es sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I, II et III. — Recherches sur le spectre solaire et sur les spectres des corps simples.

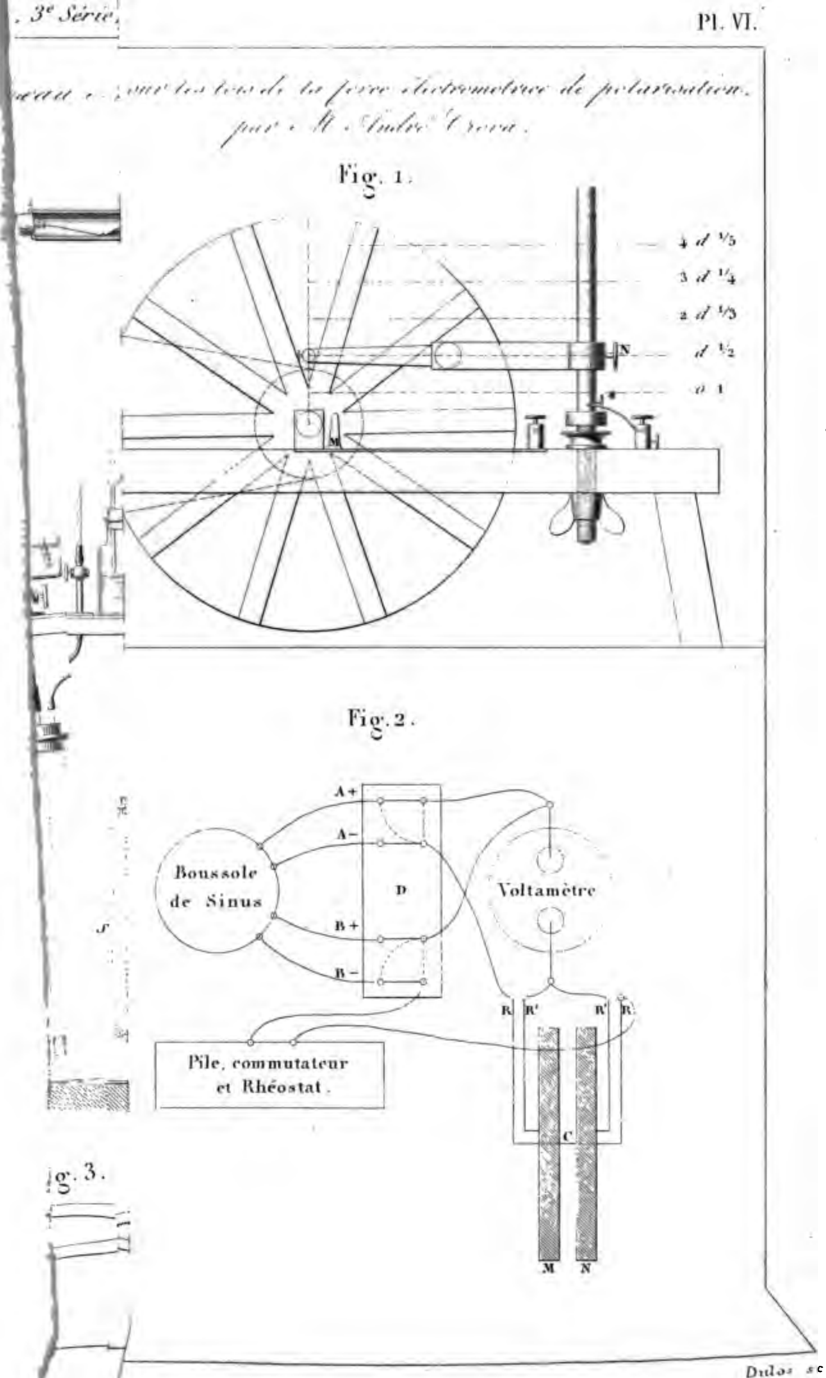
Pl. IV. — Recherches sur la détermination des hautes températures et l'irradiation des corps incandescents.

Pl. V. — Recherches sur les affinités.

Pl. VI. — Nouveau mode de combustion des substances organiques. — Note sur un appareil à distillation fractionnée pour apprécier la valeur vénale des huiles essentielles qui proviennent de la calcination des houilles ou des schistes. — Mémoire sur les lois de la force électromotrice de polarisation.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-HUITIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


Fig. 1.
4 d 1/5
3 d 1/4
2 d 1/3
d 1/2
d 1
N
M
Fig. 2.
A +
A −
B +
B −
D
Boussole de Sinus
Voltamètre
R
R'
R'
R
C
M
N
Pile, commutateur et Rhéostat.
ig. 3.

Dulos sc

